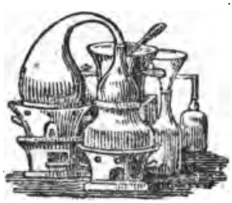
Pharmaceutisches Central-Blatt

für

1840.



Eilfter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 27. bis No. 56.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Pharmaceutisches Central Blatt.



27. Juni 1840. №. 26.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

INHALT. Aufbewahrung der Blutegel, nach v. Alth. — Amygdalingehalt der Pfirsichkerne und Kirschkerne, von Geiseler. — Theorie der Ammoniakverbindungen und Betrachtungen über basische Salze, von Kane. — Chem. Untersuchung der *Brayera anthelmintica*, von Wittstein. — Darstellung reinen Cubebins, nach Steer.

Kl. Mitth. Darstellung von Schwefelcyankalium.

Aufbewahrung der Blutegel, nach v. Alth, Kreisapotheker zu Czernowitz in der Bukowina.

Der Verf. hat seit fünf Jahren seine Egel auf die im Folgenden mit seinen eignen Worten zu beschreibende Weise aufbewahrt und dabei die Freude gehabt, nicht nur immer gesunde Blutegel zu besitzen, sondern auch oft Cocons und selbstgezogene junge Egel zu finden.

„Um den Blutegeln zuerst einen Aufenthalt zu geben, der dem ihnen von der Natur angewiesenen ähnlich ist, versuchte ich an einem frostfreien luftigen Orte* in einem steinernen Becken, das ungefähr 3 Schuh hoch, eben so breit und 2 Schuh tief ist, einen künstlichen Sumpf anzulegen, indem ich das Bassin 6—8 Zoll hoch mit wenig bewachsenen Rasen und Schlamm vom Ufer eines Sumpfes, in dem sich auch einige Wasserpflanzen befanden, füllte, das Ganze in der Mitte etwas erhöhte und mit so viel Sumpfwasser (in Ermangelung desselben mit Regen- oder Flusswasser) übergoss, dass das ganze Wasser 3—4 Zoll hoch den Rasen bedeckte. — Am obern Rande des Beckens wurde ein Falz angebracht, in dem ein Rahmen von Eichenholz auf das Genaueste befestigt wurde; in diesen Rahmen passt ein zweiter, auf welchem ein Stück Leinwand mit dicht aneinander eingeschlagenen Nägeln aufgespannt ist, dergestalt, dass er mit Hülfe eiserner Bänder wie eine

* Ich legte meinen künstlichen Sumpf im Gewächshause an.

Thüre aufgemacht werden kann. Ein solches Bassin ist in den angegebenen Dimensionen gross genug, um 200 Stück Blutegel darin aufzubewahren. In den ersten 14 Tagen, nachdem man die Blutegel in das Bassin gebracht hat, sind dieselben wegen des fremden, ungewohnten Wohnortes unruhig. Allmälig werden sie ruhiger, begeben sich in das Wasser, und verkriechen sich endlich im Schlamm und Rasen. Von nun an scheint ihr neuer Wohnort ihnen zu behagen, und sie gewinnen ihn nach und nach so lieb, dass man den Deckel des Behälters offen lassen kann, ohne zu befürchten, dass welche höher als einige Zoll über den Wasserspiegel aufsteigen. — Bei stürmischem oder kaltem Wetter verlassen nur wenige dieser Thiere ihre im Erdreiche jetzt gemachten Höhlen und Gänge; desto mehr kommen sie aber bei warmem Wetter zum Vorschein; dieser Zeitpunkt ist auch der geeignetste, um sich einen Vorrath zum Verbrauch im Kleinen zu sammeln. Es ist überhaupt unrathsam, ohne Noth den Schlamm zu durchwühlen. Ist das Becken aus einem grobkörnigen Kalksteine gehauen, durch den das Wasser durchsickert, so ist es zweckmässig, das Bassin so tief in die Erde zu setzen, dass der Wasserspiegel etwas unter der Oberfläche der Erde zu stehen kommt, damit die Nässe sich in die Erde vertheile und nicht um den Behälter sich sammle. Ist das Bassin aus dichtem Stein, so muss ein Zapfen über dem Schlamme zum Ablassen des Wassers angebracht werden, wenn man sich nicht eines Hebers bedienen will. Statt eines steinernen Behälters kann man auch ein hölzernes (doch kein eichenes)* Fass, das unten breiter als oben ist, als Behälter wählen, welches man auf die oben beschriebene Art mit Rasen und Schlamm füllt, mit einem Zapfen versieht und dasselbe mit Leinwand, die durch einen Reif befestigt wird, bedeckt. — Obwohl die erste Auslage bei Anschaffung eines steinernen Bassins grösser ist, als bei einem hölzernen, so ist es doch auch in pecuniärer Hinsicht besser, gleich einen steinernen Behälter anzuschaffen."

„Ein zweites Bedingniss zur Erhaltung der Blutegel ist die zeitweise Erneuerung des Wassers im Behälter. Die meisten Sümpfe, wo Blutegel sich aufhalten, bekommen ihr Wasser nur vom aufthauenden Schnee oder vom Regen; die Erneuerung des Wassers geschieht daher nicht so oft, als wenn ihnen Quellen oder Bäche das Wasser zuführen würden. Im Winter halten sich die Blutegel nicht im Wasser, sondern in der den Sumpf umgebenden Erde, oder den tiefern Schichten des am Boden befindlichen Schlammes auf, wohin sie sich verkriechen, um da den Winterschlaf zu feiern.

* Wenn der eichene Behälter vor dem Gebrauche einigemale mit heissem Wasser gut ausgelaugt ist, so wird er nachher den Blutegeln keinen Nachtheil bringen; das Eichenholz ist wegen der geringern Neigung zur Fäulniss vorzuziehen. Buchn.

Um in dieser Hinsicht so viel als möglich die Natur nachzuahmen, erneuert man im Sommer, wenn das Bassin aus dichtem Stein verfertigt ist, oder wenn man ein hölzernes Gefäss zur Aufbewahrung der Blutegel wählt, blos alle 4—8 Wochen das Wasser. Bei einem aus grobkörnigen Sandsteine gehauenen Behälter wird es so oft erneuert, als das Durchsickern des Wassers durch die Poren des Steines es erheischt. Im Winter hingegen, besonders aber wenn das Bassin an einem Orte aufgestellt ist, wo die Temperatur wenig über 0° R. steigt, muss alles Wasser über dem Erdreiche entfernt und der Schlamm blos in der natürlichen Feuchtigkeit gelassen werden.“

„Das dritte Bedingniss endlich zu einer längeren Aufbewahrung der Blutegel ist die Ertheilung von Nahrung. — Obwohl diese Thiere lange Zeit, selbst über ein Jahr ohne Nahrung leben können, so ist es doch von grosser Wichtigkeit, besonders wenn man unausgewachsene Blutegel besitzt, ihnen zeitweise Nahrung zu verschaffen. Man lege von Zeit zu Zeit Thiere mit kaltem oder nur mit einem Safte versehene Thiere in den Behälter, damit die Blutegel an denselben ihren Hunger stillen können, was jedoch nur die kleinen oder die schon lange ohne Nahrung gewesenen mit Hast thun werden. Am zweckmässigsten und am leichtesten sich zu verschaffen sind Frösche oder Kröten, die man den Blutegeln preisgiebt, und an denen sich bald so viele, als nur Platz haben, anheften und alle Flüssigkeit aus denselben aussaugen. In wenigen Minuten regt sich der Frosch oder die Kröte nicht mehr, die Blutegel hingegen sieht man noch nach 24 Stunden an verschiedenen Orten des leblosen Körpers einige Atome von Flüssigkeit zur Stillung ihres Hungers suchen.

Um die Blutegel zum Kleinverbrauch zu erhalten, ohne zu starke Störung in dem Behälter zu verursachen, so sammle man in den Sommermonaten an schönen heitern Tagen jene Egel, die an der Oberfläche des Wassers sichtbar sind; im Winter hingegen, wo man nur einige Monate nöthig hat, sie nach der obigen Andeutung zu halten, wird ein Stück des feuchten Erdreichs herausgenommen und die in den Räumen desselben sich aufhaltenden Egel gesammelt, wobei zu bemerken ist, dass man bei nachfolgendem Bedarf immer nur die der früher durchsuchten angrenzende Region in Anspruch nimmt, nicht aber die Blutegel von einer andern Seite beunruhigt.“ (*B. R. XIX. p.* 322—330.)

Ueber den Amygdalingehalt der Pfirsichkerne und Kirschkerne, von Geiseler.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass die Pfirsichkerne (*amygdalae amarae barbarae s. nuclei persicorum*) krystallisirbares Amyg-

dalin in ziemlich gleicher Menge wie die bittern Mandeln enthalten und daher in jeder Beziehung als Ersatzmittel der letztern gelten können. — Aus den Kirschkernen konnte kein krystallisirbares Amygdalin erhalten werden.

1) 12 Unzen von der harten Schale befreiter Pfirsichkerne wurden gröblich gepulvert und kalt ausgepresst. Sie lieferten nahe an 3 Unzen fettes Oel, das dem Mandelöl dem Aeusseren nach völlig gleich war. Der wieder gepulverte Rückstand wurde mit 48 Unzen Wasser angerührt, damit 12 Stunden lang bei gelinder Wärme in einer verschlossenen Flasche digerirt, das Ganze dann in eine Blase geschüttet, in der 56 Unzen Wasser bereits siedeten, der Helm schnell aufgesetzt und nach Verschliessung der Fugen 12 Unzen Flüssigkeit vorsichtig abdestillirt. Aus den 12 Unzen des Destillats hatte sich etwas ätherisches Oel abgesondert, das sich indessen nach einigen Stunden wieder auflöste. Es lieferte dann 1 Unze des Destillats mit salpetersaurem Silberoxydammoniak geprüft 4,1 Gran Cyansilber.

2) 500 Gran gepülverter Pfirsichkerne wurden, nachdem sie zwischen oft erneutem Löschpapier eine Zeitlang gepresst waren, mit Alkohol von 98 p. c. R. und zwar zweimal, jedesmal mit 2 Unzen ausgekocht und ausgepresst. Die erhaltene nochmals erhitzte und filtrirte Flüssigkeit hatte nach 24 Stunden Amygdalin in perlmutterartig glänzenden, weissen schuppigen Krystallen fallen lassen; es hatte sich aber auch noch fettes Oel abgeschieden. Als die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{8}$ ihres ursprünglichen Umfangs abgedampft und mit ihrem halben Volum Aether vermischt war, sonderte sich noch Amygdalin in kleinen Kryställchen ab, das auf einem Filtrum gesammelt und mit Aether abgewaschen wurde. Das sämmtliche erhaltene Amygdalin wurde nun zwischen Fliesspapier, dem es noch Oel mittheilte, gepresst, dann nochmals mit Aether abgewaschen, in siedendem Alkohol von 80 p. c. R. gelöst und nach dem Erkalten der heiss filtrirten Lösung in der bekannten Krystallform erhalten. Sein Gewicht betrug 15 Gran. Der Aether, welcher zur Abwaschung und Abscheidung des Amygdalins gedient hatte, war grün gefärbt und hinterliess nach dem Verdunsten ebenfalls grün gefärbtes fettes Oel, das also wahrscheinlich Chlorophyll enthielt. Das Amygdalin entwickelte mit einer Emulsion von süssen Mandeln sogleich nach geringer Erwärmung Blausäuregeruch, und in der Flüssigkeit bildete sich nach einem Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul, Ammoniak und Salzsäure sogleich Cyaneisen; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen stellte auch dies Amygdalin eine anfänglich violett, dann dunkelpurpurroth gefärbte Flüssigkeit her.

3) 12 Unzen getrockneter, ein Jahr alter, an einem trocknen luftigen Orte aufbewahrt gewesener, von den harten Schalen aber nicht befreiter Kirschkerne wurden zerstossen und kalt ausgepresst. Sie lieferten nur

sehr wenig fettes Oel, das grösstentheils von dem Presstuche eingesogen war. Nachdem der Pressrückstand wieder gepulvert war, wurde damit wie bei Versuch 1 mit den Pfirsichkernen verfahren und durch Destillation von demselben ebenfalls eine Quantität von 12 Unzen Flüssigkeit abgezogen. Das Destillat war wasserhell, roch ziemlich stark nach Blausäure; 4 Unzen desselben lieferten aber mit salpeters. Silberoxydammoniak geprüft nur 3,8 Gran Cyansilber.

4) 500 Gran ebenfalls mit den harten Schalen versehener und eben so, wie die bei Versuch 3 angewendeten, beschaffener zerstossener Kirschkerne wurden, wie bei Versuch 2 die Pfirsichkerne, zwischen Löschpapier gepresst und dann auch mit Alkohol von 98 p. c. Richter ausgekocht. Aus der siedendheiss filtrirten alkoholischen Flüssigkeit hatte sich nach 24 Stunden ruhigen Stehens keine Spur von Amygdalinkrystallen ausgeschieden und auch nach 8 Tagen, während derer das geistige Fluidum in einer leicht bedeckten Schale in einem Zimmer von mittler Temperatur gestanden hatte und bis auf etwa 3 Drachmen Rückstand verdunstet war, zeigte sich noch keine Neigung zum Krystallisiren, wohl aber hatte sich etwas fettes grünlich aussehendes Oel abgesondert, während der übrige Theil der Flüssigkeit ein röthliches Ansehen angenommen hatte. Das Ganze wurde nun mit etwas mehr als der Hälfte Aether vermischt, dieser, der durch das fette Oel grünlich gefärbt war, abgegossen und die Abwaschung mit Aether, in dem das Zurückgebliebene sich nicht auflöste, mehrmals wiederholt, dann wurde es gelinder Wärme ausgesetzt, bis es nichts mehr an seinem Gewicht verlor, welches nur 20 Gran betrug. Es stellte eine syrupähnliche, röthliche Flüssigkeit dar, die auflöslich in Alkohol und Wasser, unauflöslich in Aether war, einen schwachen aber angenehmen Obstgeruch hatte und etwas bitterlich schmeckte. Einige Tropfen davon mit concentrirter Schwefelsäure vermischt schienen anfänglich die röthliche Farbe in eine dunkelrothe verändern zu wollen, später aber nahmen sie eine dunkelbraune und nach 24 Stunden eine schwarzbraune Färbung an. Eine kleine Menge wurde mit einer kleinen Portion einer erwärmten Emulsion von süssen Mandeln vermischt und augenblicklich fast entstand der Geruch nach Blausäure; dieser zeigte sich aber ebenfalls auch, als 5 Tropfen der Flüssigkeit in eine halbe Unze einer Emulsion aus süssen Mandeln getröpfelt und das Ganze erwärmt wurde; auch nahm dieser Geruch nach mehrern Stunden noch bedeutend zu und durch Eisensalz, Ammoniak und Salzsäure war der Cyangehalt deutlich nachzuweisen. — Das nach Verdampfung des Aethers zurückgebliebene fette Oel hatte eine grünliche Farbe, wie das durch Aether ausgezogene Pfirsichkernöl, zeigte aber den oben erwähnten Obstgeruch der amygdalinhaltigen Flüssigkeit in einem weit höheren Grade. (*B. R. XIX. S.* 289—300.)

Theorie der Ammoniakverbindungen und Betrachtungen über basische Salze, von KANE.

Im Folgenden sind die theoretischen Folgerungen enthalten, welche der Verf. aus seinen bisher mitgetheilten Versuchen über Ammoniakverbindungen und basische Salze ziehen zu müssen glaubt. Obgleich diese Theorie der Ammoniakverbindungen — die Amid-Theorie — schon bekannt und bereits von mehrern Seiten adoptirt worden ist, so wird doch ihre ausführliche Entwicklung durch den Verf. selbst nicht ohne Interesse sein.* KANE fasst seine Theorie in sieben Propositionen zusammen, deren erste eine Wahrheit enthält, welche schon vor dem Bekanntwerden der Amidverbindungen allgemein anerkannt war und werden musste, wenn gleich die üblichen Nomenclaturen ein Verkennen derselben zu verrathen schienen.

1) Die Wasserstoffsäuren sind keine eigentlichen Säuren, sondern der Wasserstoff vertritt in ihnen ganz die Stelle eines Metalls; er kann durch Metalle ersetzt werden und die Metallchloride haben häufig ähnliche saure und ätzende Eigenschaften, wie Salzsäure. Auch die Verbindungen der Metallchloride mit Metalloxyden sind ganz analog den Verbindungen der Salzsäure mit Wasser u. s. w.

2) Ammoniak ist ein Wasserstoffamidid, daher $= NH_2 + H$. Die festeste Basis der Amidtheorie bilden jedenfalls die Versuche von GAY-LUSSAC, THÉNARD und DAVY, nach welchen es ausgemacht ist, dass Kalium, mit Ammoniakgas erhitzt, aus diesem genau so viel Wasserstoff entwickelt, als dieselbe Menge Kalium aus Wasser entwickelt haben würde, während eine Verbindung KNH_2 entsteht. DUMAS wies die Existenz des Körpers auch im Oxamid nach, aber der feste Glaube an die alte Theorie liess ihn die daraus hervorgehende eigentliche Zusammensetzung des Ammoniaks vorkommen und annehmen, dass bei Bildung der Amidverbindungen das Ammoniakmolecül radikal zerstört und ein ganz neuer Körper gebildet werde. Auch die Untersuchungen der Verbindungen des Ammoniaks mit Salzen durch HEINRICH ROSE, welche die Analogie dieser Verbindungen mit den wasserhaltigen Salzen so klar zeigte, hätten auf die richtige Ansicht über das Ammoniak führen können, wenn nicht vor KANE's Arbeiten die Beispiele eigentlicher Amidverbindungen zu selten und zu wenig zweifellos gewesen wären. Dass bei der grossen Uebereinstimmung dieser letzten Untersuchungen der Umstand, dass das Amid ein rein hypothetischer Körper ist, nicht hindern kann, dessen Existenz anzunehmen, scheint klar zu sein. Frei-

* Wobei wir jedoch ausdrücklich bemerken, dass alle Stellen, welche etwas dunkel erschienen, fast wörtlich übersetzt worden sind.

D. Red.

lich müssen jetzt die Bestrebungen hauptsächlich auf Isolirung des Amids gerichtet sein.

3) Amid kann sich mit Metallen verbinden und die Metallamidide haben grosse Neigung, sich mit den Oxyden und Chloriden derselben Metalle zu verbinden. Die Bildung der Amidide des Kaliums und Natriums und die von dem Verf. nachgewiesenen Quecksilberverbindungen belegen diesen Satz hinlänglich.

4) Das Wasserstoffamidid (Ammoniak) kann ganz die Functionen des Wasserstoffoxyds verrichten, sei es als basisches oder als Krystallisationswasser, oder endlich als salinisches W. nach Graham. Eine grosse Anzahl von Körpern, Sauerstoffsalze, Chloride, Jodide u. s. w., absorbiren viel Ammoniakgas und man bemerkt, dass nicht alle absorbirte Mengen mit gleicher Kraft zurückgehalten werden. Der grösste Theil geht stets bei 100° fort, der Rest weit schwerer, oft nicht ohne gänzliche Zerstörung des Körpers. Das Verhalten des Wassers ist vollkommen ähnlich. Sind solche Ammoniakverbindungen in Wasser löslich, so findet bei der Auflösung stets eine Veränderung statt, und der Körper kann nicht mehr krystallisiren, ohne zugleich Wasser und Ammoniak zu enthalten. So entsteht durch Behandlung von Kupferchlorür mit trocknem Ammoniakgas $CuCl + 3\, NH_3$; auf nassem Wege erhält man aber $CuCl + 2\, NH_3 + aq$; in der Hitze giebt jene Verbindung $2\, NH_3$, diese $NH_3 + aq$ ab, und in beiden Fällen bleibt $CuCl, NH_3$. — Die basischen Quecksilbernitrate geben die besten Beispiele von dem Ersatze des basischen Wassers durch Ammoniak. Man vergleiche die verschiedenen, zuletzt mitgetheilten Untersuchungen des Verf., deren Resultate eine einfache und ansprechende Erklärung nur in Annahme dieser Analogie zwischen Wasser und Ammoniak finden können. — Oft haben die Verbindungen des wasserfreien Ammoniaks mit wasserfreien Sauerstoffsäuren Anlass zu Discussionen gegeben. Das wasserfreie schwefels. Ammoniak ist der Grundtypus dieser Verbindungen. Es giebt zwei Ansichten über die Natur desselben; einmal nimmt man zwei Klassen ammoniakalischer Salze an = Ammoniaksalze und Ammoniumoxydsalze; das anderemal hält man die wasserfreie Verbindung für ein wasserhaltiges Amidid der schwefligen Säure, SO_2, NH_2, HO, so dass also bei der Vereinigung beide concurrirende Körper unter Wasserbildung zersetzt werden. — Letztere Ansicht ist von Dumas aufgestellt worden, aber darum nicht haltbar, weil kein Grund vorhanden ist, in diesen Verbindungen die Existenz eines Wasseratoms zu vermuthen. — Ehe die erstere Ansicht widerlegt werden kann, ist es nöthig, einen Blick auf die Annahme zu werfen, welche das Ammoniak zu einer eigenthümlichen unabhängigen Base macht. Diese Annahme hat ihren Ursprung

in den ersten Zeiten der organischen Chemie, wo die Chemiker, fixe und flüchtige Alkalien neben einander stellend, sich mit der Beobachtung begnügten, dass es Ammoniaksalze gebe wie Kali- und Natronsalze, ohne sich um deren innere Constitution zu bekümmern. Indessen weisen die analytischen Fortschritte nach, dass alle Sauerstoffsalze des Ammoniaks Wasser enthielten, und der Begriff des eigenthümlichen basischen Vermögens des Ammoniaks gerieth in Vergessenheit. In der That, wenn man das prüft, was die systematischen Schriftsteller über die Verbindungen trockner Säuren mit trocknem Ammoniak sagen, so findet man, dass sie dieselben blos zusammengruppirt und neben die Ammoniumoxydsalze gestellt haben, ohne irgend eine bestimmte Ansicht über ihre Constitution zu äussern, selbst Berzelius. Um sie zu begreifen, ist aber auch eine Revision der Begriffe Base und Säure insofern nöthig, als man nicht allein den Sauerstoff und Schwefel, sondern auch, wie neuerdings schon öfter geschehen ist, dem Chlor, Jod und Brom, dem Cyan und endlich auch dem Amid das Vermögen zuschreibt, mit den Metallen und Wasserstoff Basen und Säuren zu bilden. — Die wasserfreien Ammoniaksalze erscheinen dann als völlige Analoga der Hydrate der Säuren. Und nimmt man die Davy-Dulong'sche Ansicht über die Säuren an, so wird auch gleich klar, warum z. B. das wasserfreie schwefels. Ammoniak Barytsalze nicht fällen kann. Das Hydrat der Schwefels. ist dann $SO_4 + H$, woraus $SO_4 + Ba$ auf die einfachste Art entsteht; das wasserfreie schwefels. Ammoniak ist aber dann $SO_3\ NH_2 + H$, was keinen schwefels. Baryt liefert, wenn H durch Ba ersetzt wird.

5) Das Ammoniumoxyd ist Wasserstoff — *Oxy*amidid, der Salmiak Wasserstoff — *Chlor*amidid. Die Hauptstütze der Ammoniumtheorie ist der vollständige Isomorphismus der Kali- und Ammoniaksalze, wozu die Existenz des sogen. Ammoniumamalgams kommt. Auch nach des Verf. Ansicht wird KCl durch NH_4Cl und KO durch NH_4O ersetzt, aber die innere Constitution dieser Körper wird anders aufgefasst. — Man kann nicht wohl annehmen, dass beim Zusammentreffen von trocknem Ammoniakgas mit Chlorwasserstoff ersteres sich mit dem Wasserstoff des letztern zu Ammonium verbinde, denn die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist so stark, dass man durch dasselbe umgekehrt Ammoniak auf Stickstoff zurückführen kann; Chlor würde Ammonium und Amid in isolirter Gestalt vollständig zersetzen. Betrachtet man aber das Ammoniak als Wasserstoffamidid, so wird es sehr leicht, den Fall der Salmiakbildung mit den Fällen der Bildung von Oxichloriden u. s. w. zu parallelisiren; das Salmiak ist dann $HCl + HNH_2$; eine ganz analoge Verbindung $HgCl + HgNH_2$ findet sich im weissen Präcipitat, eben so $CuCl + HNH_2$; $ZnCl + HNH_2$ u. s. w., in welchen Verbindungen das Wasserstoffchlorid durch ein Metall-

chlorid ersetzt ist. Es gelang dem Verf. nicht, Salmiak mit Krystallwasser zu verbinden, wodurch eine den Körpern $HgCl + HgNH_2 + 2\ HgO$ und $CuCl + HO + 2\ CuO$ analoge Verbindung entstehen würde. — Dass das Ammoniumoxyd nur in den Sauerstoffsalzen bestehen kann, ist ein weiterer Beweis von der Einfachheit und Klarheit obiger Ansicht. Der Verf. hat gezeigt, dass die Amidide des Wasserstoffs und der Metalle bei ihrer Vereinigung mit Metalloxyden stets ziemlich complicirte Verbindungen erzeugen, selbst in den einfachsten Fällen, so z. B. $HgNH_2 + 2\ HgO + 3\ HO$; $2\ CuNH_2 + CuO + 6\ HO$; $2\ (Au\ 3\ NH_2) + AuO_3 + 6\ HO$. Aehnlich complexer Natur müssen also auch die Molecüle des wässrigen Ammoniaks sein. Diese Eigenschaft erklärt die leichte Zersetzbarkeit desselben und die Schwierigkeit seine bestimmte Zusammensetzung zu ermitteln; nach Obigem würde die Formel des concentrirtesten Aetzammoniaks $= HNH_2 + 4\ HO$ sein, und es ist nicht möglich, das Ammoniumoxyd $HNH_2 + HO$ daraus zu isoliren. — Ist man über die Constitution des Salmiaks einig, so macht die Erklärung der Ammoniumoxydsalze mit Sauerstoffsäure gar keine Schwierigkeit, wenn man letztere als Wasserstoffverbindungen nach Davy ansieht. $HSO_4 + NH_2$ ist dem Salmiak ganz analog, eben so $CuSO_4 + HNH_2$; $ZnSO_4 + HNH_2$ u. s. w. — Gegen die Ansicht, dass Salmiak $= HCl + NH_3$ sei, hat Berzelius besonders eingewendet, dass sich der Salmiak mit wasserfreier Schwefelsäure verbinde und diese Verbindung erst in beträchtlicher Wärme in Salzsäure und wasserfreies schwefels. Ammoniak zerfalle. Indessen ist $SO_3 + (HCl, HNH_2)$ völlig analog dem gewöhnlichen schwefels. Ammoniak $SO_3 + (HO, HNH_2)$; ganz ähnlich besteht eine Verbindung $SO_3 + (CuO, HCl)$, welche in der Hitze in CuO, SO_3 und HCl zerfällt — gerade wie es $SO_3 + (CuO, HO)$ und $SO_3 + (CuO, HNH_2)$ giebt. Die von Aimé angedeutete Verbindung SO_3, HCl ist ganz dem Schwefelsäurehydrat analog.

6) Die gewöhnlichen Ammoniaksalze verbinden sich mit den Salzen der Kupfer- und Zinkgruppe, welche 2 Aequiv. Oxyd enthalten. Es ist bereits angegeben worden, dass alle im Wasser gebildete ammoniakalische Verbindungen von Kupfer, Zink und Nickel als Verbindungen gewöhnlicher Ammoniaksalze mit Wasser, oder Ammoniak betrachtet werden müssen, die ausserdem noch häufig Wasser enthalten; es bildet sich daher auch hier erst ein reines Ammoniaksalz und ein basisches Metallsalz. Beim Quecksilber entstehen dagegen unmittelbar Ammoniakverbindungen, wie ein von Ammoniak freies basisches Salz. — Trocknes Ammoniakgas wirkt ganz anders. Salpeters. Silber absorbirt zwar Ammoniakgas, aber lässt es in der Wärme vollständig wieder fahren; auf nassem Wege erhält man aber die von Mitscherlich und dem Verf. analysirte krystalli-

sirte Verbindung, welche in der Hitze salpeters. Ammoniak, Silber, Wasserstoff und Stickstoff giebt = $HO, NO_5, NH_3 + AgNH_2$. Die in den Abhandlungen des Verf. erwähnten Verbindungen des schwefels. Kupferoxyds und Zinkoxyds mit Ammoniak enthalten alle gewöhnliches schwefels. Ammoniak, verbunden mit Metalloxyd und Ammoniak, und oft auch noch Wasser. Die Eigenschaft der Ammoniaksalze, sich mit Krystallisationswasser oder demselben äquivalenten Molecülengruppen (Metalloxyden, Ammoniak) zu verbinden, tritt nicht blos in jenen Verbindungen, sondern auch in vielen andern vom Verf. untersuchten Körpern hervor, wie die aufgestellten Reihen deutlich gezeigt haben. — In allen diesen Fällen sind allemal 2 Aequiv. eines Metalloxyds der Magnesiareihe der Gruppe NN_3, HO, also auch einem Aequiv. Kali gleichgeltend; denn HNH_2 sowohl als HO ist äquivalent MgO, NH_4O aber ist äquivalent KO. Dieses interessante Verhältniss wird völlig bewiesen durch die Alaune, worin nicht die Thonerde durch ein anderes Sesquioxyd, sondern das Ammoniak durch ein Metalloxyd der Magnesiareihe (Eisenoxydul, Magnesia, Zinkoxyd, Nickeloxyd nach Klauer, Manganoxydul nach Apjohn und Kane) ersetzt ist; hier tritt für NH_3, HO stets MO, HO ein, während im Kalialaun nur KO ohne Wasser. Die allgemeine Formel, dem Ammoniakalaun ganz entsprechend, ist $(MO, SO_3, HO) + (Al_2O_3, 3SO_3) + 24$ aq. Bei 100° geben diese Alaune 18 aq. ab, bei 150° noch 6 aq., aber das letzte Aequivalent HO geht erst bei der Schmelzhitze des Bleis fort. Der Satz, dass KaO und NaO durch NH_3, HO oder $2\,MO$ oder MO, HO ersetzt werden, würde in seiner Allgemeingültigkeit noch durch Beispiele natürlicher Mineralien der Zeolithgruppe u. dergl. zu erweisen sein. Aus den bisher bekannt gewordenen Analysen hat der Verf. jedoch nur ein Beispiel der Art entnehmen können; es ist nämlich

$$\text{Natrolith} = NaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 2\text{ aq.}$$

$$\text{Skolezit} = CaO, HO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 2\text{ aq.}$$

Schon G. Rose hat bei Gelegenheit des Wernerits, in welchem Hartwell ohne Unterschied CaO und NaO als äquivalent angenommen hatte, auf die Ersetzung von NaO nicht durch CaO, sondern durch CaO, HO aufmerksam gemacht, und gezeigt, dass im Mesotyp und wahrscheinlich auch dem Chabasit u. s. w. dieses der Fall sei. — Aus den Untersuchungen des Verf. gehen übrigens noch bedeutende Beweise dafür hervor, dass basische Salze dadurch entstehen, dass das Wasser durch Metalloxyd zersetzt wird. Es ergiebt sich ferner daraus eine merkwürdige Uebereinstimmung der schwefelsauren und salpetersauren Salze, insofern von den Wasseratomen, mit welchen sie sich im neutralen Zustande verbinden, allemal einer fester gebunden ist, als die übrigen, so dass bei der Bildung basischer Salze es nicht nothwendig ist, dass allemal alle Wasseratome durch Metalloxyd ersetzt werden,

sondern auch nur einer oder der andere der beiden Theile diesen Ersatz erfahren kann. Schwefelsaure Salze sind im Allgemeinen = RO, SO_3, $HO + 2\,n\,HO$, und die beständigsten basischen Salze dieser Reihe = $RO, SO_3, RO + 2\,RO$. Die salpetersauren Salze sind $RO, NO_5, HO + 2\,HO$ und die basischen Verbindungen mit Magnesia, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd haben gezeigt, dass daraus werden kann $RO, NO_5, RO + 2\,HO$; $RO, NO_5, HO + 2\,RO$; $RO, NO_5, RO + 2\,RO$. Im Allgemeinen ergiebt sich für basische Salze der Satz, dass die Summe der Aequivalente RO und HO, welche sie enthalten, gleichkommen muss derselben Summe in einer der Formen, in welcher das neutrale Salz krystallisiren kann. — Die Chlorüre der Magnesiagruppe krystallisiren im Allgemeinen mit nur 2 Aeq. Wasser, aber in der basischen Verbindung, wo dieses Wasser durch Metalloxyd ersetzt ist, offenbart sich die Neigung derselben, noch ein viertes Atom und zwar HO, oder RO, oder HNH_2 aufzunehmen.

7) Könnte man dem Salmiak sein Chlor entziehen, so würde der restirende Körper ein Wasserstoffamidür *(sous-amidide)* H_2, NH_2 sein, so wie auf gleiche Weise der weisse Präcipitat ein dem Quecksilberoxydul analoges Quecksilberamidür Hg_2, NH_2 liefern würde. Bei diesem Salze drängt sich die Frage auf, welches ist die eigentliche Zusammensetzung eines zusammengesetzten Radikals? Bildet es eine Gruppe, welche nicht überschritten werden kann ohne ein Zerfallen in die Elemente? oder hat es eine symmetrische Zusammensetzung wie die ganze Masse, aus der es eliminirt wurde? Das Chlor im Salmiak ist offenbar mit einem Körper verbunden, welcher das Kalium ersetzen kann, und wäre man im Stande, das Chlor einfach auf einen andern Körper zu übertragen, so würde man das Ammonium isoliren können. Wir betrachten den Salmiak als $ClH + HNH_2$; durch Wegnahme von Cl müssen also $H_2\ NH_2$ bleiben, ein Wasserstoffamidür, welches sehr wohl metallähnliche Eigenschaften haben könnte, wie z. B. die Oxydule *(sous-oxydes)* des Kupfers und Quecksilbers.* Eine Erweiterung dieser Ansicht würde die Möglichkeit des Ersatzes von einem Aequivalent eines Metalloxyds durch 2 Aequivalente eines andern erklären. Man hätte dann statt 2 RO vielmehr $(R_2\,O)\,O$ zu schreiben. Es bliebe freilich in jedem Falle die Frage zu entscheiden, ob ein Metalloxyd als unmittelbare Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metall, oder als Verbindung des Sauerstoffs mit dem niedern Oxyde zu betrachten sei. Letzteres würde sich dadurch entscheiden lassen, ob nach dem Atomgewichte das Oxyd 1 oder 2 Aequiv. Sauerstoff

* Also gewissermassen ein doppeltzusammengesetztes Radikal.

D. Red.

enthält. — Das Ammoniak in den Salzen lässt sich nun auch als Oxyd des Wasserstoffamidürs ansehen und die Ammoniaksalze z. B. $SO_3 + O (H_2 NH_2)$ wären dann stets basische Salze, denen der Magnesiareihe analog. Die Isomorphie und sonstige Uebereinstimmung der Kali- und Ammoniaksalze führt nun auf die Vermuthung, dass auch das Kalium ein ähnlicher Körper sein möge, wie das Ammonium $H_2 NH_2$, und dass die Alkalien eben deshalb keine basischen Salze bilden können, weil ihre Salze bereits von Anfang an basische sind. (*Annal. de Chim. et de Phys. LXXII.* 1839. *Déc. p.* 337 — 379.)

Chem. Untersuchung der *Bräyera anthelmintica*, von Wittstein.

Die S. 13 dieses Jahrganges angeführte *Bracera anth.* ist nichts anderes als die durch Brayer zuerst nach Europa gebrachte *Brayera anthelmintica* (vergl. Richards med. Botanik von Kunze Bd. 2. S. 877). Wittstein hat das Mittel auf die übliche Weise einer Untersuchung unterworfen und in 100 Th. der trocknen Pflanze gefunden: Fettes Oel und Chlorophyll 0,44, Wachs 2,02, bitterkratzendes Harz 6,25, geschmackloses Harz 0,77, Zucker 1,08, Gummi 7,22, eisengrünenden Gerbstoff 8,94, eisenbläuenden Gerbstoff 15,46, Pflanzenfaser 40,97, Asche 15,71 (die gewöhnlichen Salze und viel Eisenoxyd). — Interessant ist dabei das gleichzeitige Vorkommen zweier verschiedener Gerbstoffarten in derselben Pflanze; der eisenbläuende Gerbstoff wurde daraus geschlossen, dass der salzsaure Auszug mit Ammoniak einen grau violetten N. gab, welcher sich durch Essigs. verminderte und schwarzblau wurde; der Auszug enthielt also gerbs. Eisen. — Das bitterkratzende Harz, vielleicht der eigentlich wurmwidrige Bestandtheil des Mittels, wurde dadurch von Chlorophyll, Oel und Wachs befreit, dass man es mit Weingeist von 40 p. c. in der Wärme digerirte, nach Verlauf einer Stunde die klare Flüssigkeit noch heiss abgoss, auf den Rückstand wiederum Weingeist von derselben Stärke gab, und das Digeriren und Decantiren so lange fortsetzte, bis der zuletzt abgegossene Weingeist sich beim Erkalten nicht mehr trübte. Die ersten Auszüge erstarrten beim Kaltwerden zu einer weissen Gallerte. Sämmtliche Auszüge lieferten, zur Trockne verdunstet, den bitterkratzenden Stoff als ein trocknes grünlichweisses Harz, welches im Platinlöffel erhitzt zu einem grünen Liquidum schmolz, und in noch höherer Temperatur die den Harzen gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen zeigte. In Weingeist von 80 p. c. löste es sich in der Wärme auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Essigsäure, sowie verdünnte Salzsäure lösten nicht mehr davon als Wasser. Ein Theil dieses

Harzes wurde in Weingeist von 80 p. c. gelöst und mit einer spirituösen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entstand eine schwache Trübung, und nach und nach setzten sich gelblichgrüne Flocken ab, welche durch Filtration getrennt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, als gerbsaures Bleioxyd erkannt wurden. Die von den Flocken getrennte blassgelbe Auflösung trübte sich durch Abdampfen, und das bitterkratzende Harz schied sich, ohne mit Essigsäure verbunden zu sein, im unveränderten Zustande wieder aus. Wasser damit gekocht, zeigte keine Reaction auf Gerbstoff und war völlig neutral. Die spirituöse Auflösung des so gereinigten Stoffs war gleichfalls neutral. *(B. R. XXI. S.* 24—35.)

Darstellung reinen Cubebins, nach Steer.

Die von ihrem ätherischen Oele befreiten Cubeben werden durch Alkohol völlig extrahirt und sämmtliche Tincturen zusammen bis auf ein Viertel abdestillirt. Der Rückstand, um in der Folge mit dem Filtriren nichts mehr zu thun zu haben, wird dann noch einmal filtrirt und endlich durch fernere Destillation vom Alkohol befreit. Das auf diese Weise erhaltene Harz stellt man noch warm an einen kühlen luftigen Ort, bis nach mehrern Tagen alles zu einer krystallinischen Masse gesteht, welche man dann auf ein Colirtuch bringt, in Zeit von zwei Tagen das Weichharz grösstentheils abtropft, das harzige Cubebin hingegen zurückbleibt. Dieses letztere löst man hierauf im drei- bis vierfachen Gewichte kochenden Alkohols von 0,900 spec. Gew., entfernt dann die noch siedende Solution aus der Wärme, lässt das Gefäss einige Augenblicke ruhig stehen, bis sich alles Harz zu Boden gesetzt hat, decantirt noch heiss und lässt die Auflösung ruhig erkalten, wobei das Cubebin krystallisirt. Löst man die Krystalle noch einmal in starkem kochenden Alkohol unter Zusatz von thierischer Kohle und etwas Wasser, denn aus starkem Alkohol krystallisirt es nur griesicht, so erhält man beim Erkalten wunderschöne perlmutterglänzende blendendweisse Krystalle in langen Nadeln.

Das zurückbleibende Cubebenharz besitzt die Wirkung der Cubeben im hohen Grade und ist mithin nicht zu verwerfen.

Das nach obigem Verfahren dargestellte Cubebin hat folgende Eigenschaften: Es bildet feine und lockere weisse seidenartig glänzende Prismen oder Nadeln von etwa 2 Linien Länge, welche in kleinen Partien geruchlos sind, in Masse aber noch einen schwachen Cubebengeruch besitzen; obgleich sie geschmacklos sind, so zeichnet sich doch die alkoholische Solution des Cubebins durch einen bittern Geschmack aus. In kaltem Alkohol

sind die Krystalle nur wenig löslich, allein vom kochenden werden sie sehr leicht und in Menge aufgelöst, und beim Erkalten erfolgt die Krystallisation sehr bald. Durch Wasser wird die alkoholische Solution weiss milchig präcipitirt; in diesem feinzertheilten Zustande ist dann das Cubebin auch in kaltem Alkohol leicht löslich. *(B. R. XX. p.* 119—121.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von Schwefelcyankalium. Die Bildung von Mellonkalium als Nebenprodukt bei Darstellung des Schwefelcyankaliums hat auch Reuss beobachtet. Er empfiehlt daher, bei Darstellung des letztern keine so grosse Hitze anzuwenden, als gewöhnlich. *(B. R. XIX. S.* 343.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

4. Juli 1840. №. 27.

Redaction: *Dr.* **A. Weinlig** und *Dr.* **E. Winkler.**

Untersuchung der Zuckerrunkelrübe von Braconnot.

Péligot hat ein sehr einfaches Verfahren zu Untersuchung der Runkelrüben angegeben; er trocknet zuerst die Rüben und bestimmt den Wassergehalt, der trockne Rückstand wird mit kochendem Alkohol von 0,83 erschöpft und dann wieder getrocknet — der Gewichtsverlust ist Zucker; darauf wird der Rückstand mit kochendem Wasser erschöpft; das Ungelöste nennt P. Holzfaser, das Aufgelöste Eiweiss. Br. erhielt auf diese Weise aus der schlesischen Zuckerrübe 84,2 Wasser, 10,6 Zucker, 2,1 Eiweiss, 3,1 Faser.

Der sogenannte Zucker stellte eine bräunliche, allerdings an Krystallen reiche, aber auch viel hygroskopische, unkrystallisirbare Substanz enthaltende Masse dar. Die getrocknete Rübe zieht daher auch sehr schnell Feuchtigkeit an und muss schnell pulverisirt werden. Alkohol von 0,83 giebt durch Kochen mit dem Pulver eine bräunlichgelbe Tinctur, welche sich beim Erkalten trübt und eine Art Melasse, später auch einige Krystalle giebt. Die melassenartige Flüss. giebt beim Eintrocknen einen gummiartigen, hygroskopischen Rückstand, welcher beim Verbrennen nur eine Spur alkalischer Asche hinterlässt, aus seiner wässrigen Lösung von Kalkwasser und Barytwasser gefällt wird, auch von neutr. und bas. essigs. Blei. In kaltem Alkohol von 33° B. löst sich der Syrup vollständig auf, aber lauer Weingeist von 39° B. theilt ihn in zwei Theile; der auflösliche, braungelbe besteht aus krystallisirbarem und unkrystallisirbarem hygroskopischen Zucker; der unlösliche ist braun, gummiartig, unkrystallisirbar, aber süss. Fällt man die wässrige

Lösung des Syrups mit Barytwasser und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelsäure, so erhält man ein fast geschmackloses, mit Salpeters. keine Schleims. lieferndes, aus seiner wässrigen Lösung durch Kalkwasser und Barytwasser vollständig fällbares Gummi. Die vom Niederschlage abfiltrirte süsse Flüss. liefert nur wenige Zuckerkrystalle. Es ist also wahrscheinlich hier eine sehr innige Verbindung von Zucker mit einer gummiartigen, die Krystallisation verhindernden, aber mit Hülfe des Zuckers in Alkohol löslichen Substanz vorhanden. Diese Verbindung vermindert die Menge des wirklich krystallisirenden Zuckers sehr.

Das sogenannte Eiweiss ist kein solches, wie schon aus seiner Löslichkeit in kochendem Wasser hervorgeht. Es ist durchsichtig, gelblich, spröde, neutral, an der Luft unveränderlich, von fadem Geschmack, verhält sich in der Hitze wie ein schwach stickstoffhaltiger Körper, giebt eine etwas kalihaltige Asche. Die wässrige Lösung ist dick, schleimig, wenig klebend; giebt mit Gerbstoff einen weissen, gummiartigen, in heissem Wasser wieder auflöslichen Niederschlag, wird von Säuren und Erdsalzen nicht, aber von Metallsalzen vollständig gefällt; mit sehr wenig Kalkwasser giebt sie, ohne sich zu trüben, eine sehr feste Gallerte; Kalkwasserüberschuss erzeugt aber einen kleisterartigen, völlig unlöslichen Niederschlag. Mit etwas Kali versetzt giebt sie ebenfalls eine Gallerte, aus welcher Salzsäure Pectin mit allen seinen bekannten Eigenschaften abscheidet. — Da aber reines Pectin nicht von Gerbsäure gefällt wird, so behandelte man die Lösung dieses sogenannten Eiweisses mit Kali, zersetzte die Gallerte durch Salzsäure, schied das Pectin ab und engte die Flüss. sehr ein; Alkohol schlug dann erst etwas Gummi und dann eine stickstoffhaltige, bräunliche, aus ihrer wässrigen Lösung durch Gerbsäure fällbare Substanz nieder. — Der Verf. hat sich überzeugt, dass dieses Pectin nur aus dem Marke der Rübe kommt, denn der ausgepresste Saft enthält keine Spur davon. Es ist aber in dem Marke in einer etwas schwerlöslichen Form vorhanden, da es von kaltem Wasser fast gar nicht ausgezogen wird.

Péligots Holzfaser ist ein schwärzlicher Körper, welcher ausser der Holzfaser in der That alles Eiweiss der Wurzel enthält, wie man sich durch Behandlung mit alkalischem Wasser überzeugen kann. — Die Péligot'sche Analysirungsmethode giebt also nur sehr summarische Resultate.

Saft der Runkelrübe. Kocht man den ausgepressten Rübensaft, so coagulirt er nicht, wie die meisten eiweisshaltigen Pflanzensäfte, weil er keine Kalksalze enthält; ein geringer Zusatz eines Kalksalzes bewirkt sogleich die Coagulation beim Kochen und man erhält eine noch weit weniger gefärbte Flüss., als der gewöhnliche geläuterte Saft. Diese giebt beim Abdampfen sehr viel krystallisirten Zucker mit nur wenig Wasser. Sättigung der freien

Säure durch etwas Kali oder Kalk vermehrte die Zuckerausbeute nicht. Man kann sogar auch durch Zusatz von Essigsäure die Coagulation des Saftes beim Kochen befördern, und es wird dabei die Ausbeute an krystallisirtem und fast ungefärbtem Zucker nicht beeinträchtigt. — Das in diesen Fällen niedergeschlagene Eiweiss ist grau, getrocknet schwarz, lässt sich mit Wasser zu einer gleichförmigen Flüss. anrühren, welche von Kalkw., Barytw. und Metallsalzen, auch Säuren, besonders in der Hitze, stark gefällt wird. In alkalischem W. löst sich dieses Eiweiss auf, die Lösung wird von allen Säuren, ausser Essigs. und Phosphors. gefällt. Auch in Ammoniak löst es sich und wird aus dieser Lösung von denselben Substanzen gefällt, wie aus Wasser. Kochender Alkohol nimmt daraus ein gelblichweisses Fett auf, welches sich durch wiederholte Anwendung von Alkohol in eine körnige, wachsähnliche Substanz und eine gelbliche, in alkalischem Wasser lösliche, unkrystallisirbare fette Säure trennen lässt. Der Rückstand des Eiweisses giebt beim Einäschern eine Asche, welche nur aus kohlens. und phosphors. Kalk mit Eisenoxyd besteht.

Aepfels. Kalk, welchen Payen im Rübensafte annimmt, kann darum nicht vorhanden sein, weil der Saft oxals. Kali enthält, wie man sich durch Untersuchung des von Chlorcalcium im Safte gebildeten Niederschlags überzeugen kann. — Dampft man den Rübensaft zur Extractdicke ein und zieht ihn mit kochendem Alkohol aus und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, so setzt dieses ein weisses Pulver von basisch phosphorsaurer Magnesia ab. — Durch Einäschern des abgedampften Saftes erhält man eine gelbliche Asche, in welcher sich kohlens., schwefels., etwas phosphors. Kali, Chlorkalium und bas. schwefels. Magnesia finden. Behandelt man den durch Essigs. wie oben geläuterten Saft mit kohlens. Ammoniak, so erhält man leicht Krystalle von phosphors. Ammoniak-Magnesia. — Der Faserstoff enthält oxals. und phosphors. Kalk und nur sehr wenig Magnesia. *(Ann. de Ch. et de Ph. LXXII. 1839. Dec. p. 428—444.)*

Versuche, um den nach der Marsh'schen Methode erhaltenen Arsenik-Anflug von Antimon zu untersuchen, von Bischoff, Apotheker in Zwickau.

Der auf einer reinen Porzellanplatte nach Marsh durch reducirtes Arsenikwasserstoffgas erhaltene metallische Anflug hatte in der Mitte ein schwärzliches Ansehen, welches nach dem Rande hin ins Bräunliche überging, wahrscheinlich durch die verschiedene Dünnheit der Lagen und folglich verschiedene Brechung der Lichtstrahlen bedingt.

Bringt man auf den erhaltenen Metallspiegel einen Tropfen der concentrirten Chlornatronflüssigkeit (Bleichflüssigkeit von Labarraque), so wird der Anflug augenblicklich und vollständig aufgelöst, ohne die geringste Spur auf der Porzellanplatte unaufgelöst zurückzulassen.

Es wurde die Gegenprobe gemacht mit der erhaltenen Auflösung der metallischen Arsenikanflüge, und dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt. Ein Strom von Schwefelwasserstoff, der hindurch geleitet wurde, erzeugte eine gelbe Färbung der Flüssigkeit, die durch einen Zusatz von Ammoniak wieder verschwand, und daher die Gegenwart von Arsenik bestätigend. Die Arsenikanflüge wurden auf directem Wege erhalten, aus einer Auflösung eines Grans arseniger Säure in 4 Unzen destillirten Wassers, die mit arsenikfreier verdünnter Schwefelsäure und arsenikfreiem Zink in Berührung gesetzt wurde.

Durch Behandeln einer Lösung von arseniger Säure und Brechweinstein wurde das gebildete antimonhaltige Arsenikwasserstoffgas auf gewöhnliche Weise reducirt, um den metallischen Anflug einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen. Derselbe zeigte bei einer genauen Untersuchung mit unbewaffnetem Auge an einzelnen Stellen ein an Farbe und Structur verschiedenes Ansehen. Diese Stellen zeichneten sich durch eine hellere metallisch glänzende Farbe aus, und näherten sich schon mehr einem krystallinischen Gefüge; sie waren meistens von dem vorher beschriebenen schwärzlichen Arsenikanfluge umgeben. Wurden nun diese Metallspiegel mit derselben concentrirten Chlornatronflüssigkeit in Berührung gebracht, so löste sich der schwärzliche Anflug sofort gänzlich darin auf, während dieses Lösungsmittel auf die bezeichneten helleren Stellen keinen Einfluss zu haben schien, indem weder Farbe noch Gestalt noch Grösse irgend eine Veränderung erlitt, selbst da nicht, wo nur Spuren davon zugegen waren, und demnach der Metallspiegel die grösste mögliche Zertheilung und Dünne der Lagen darbot. Selbst nach Verfluss von 24 Stunden, während welcher Zeit die Flüssigkeit damit in Berührung gestanden, und nach Verdunstung des Wassers durch das zurückgebliebene Salz bedeckt war, konnte nicht die geringste Veränderung des metallischen Anfluges bemerkt werden. Es scheint demnach, dass bei der Reduction des antimonhaltigen Arsenikwasserstoffs oder des arsenikhaltigen Antimonwasserstoffs, eine Legirung beider Metalle nicht stattfindet, da man durch das unbewaffnete Auge schon beide Körper von einander zu unterscheiden im Stande ist. Die Lösung, welche zur Erzeugung der Wasserstoffverbindung verwendet wurde, enthielt in 4 Unzen $\frac{1}{2}$ Gran arseniger Säure und $\frac{1}{2}$ Gran Brechweinstein. Ganz in Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden, ergaben sich die hierauf gemachten Versuche mit reinem Antimonwasserstoffgas, welches aus der Lösung eines Grans Brechweinstein in

4 Unzen destillirten Wassers entwickelt wurde. Die metallischen Anflüge waren ihrem äusseren Ansehen nach den in dem gemischten Anfluge bezeichneten Stellen ganz ähnlich; ihre Farbe, welche mit mehr Bestimmtheit hier beobachtet werden konnte, ging vom Hellgrau ins Bläuliche über. Ohne den geringsten Erfolg wurden dieselben der Wirkung derselben Chlornatronflüssigkeit unterworfen, denn es konnte nicht die geringste Veränderung wahrgenommen werden.

Dasselbe Verhalten der Chlornatronflüssigkeit zu Antimon und Arsenik bestätigten auch angestellte directe Versuche. Während mehrerer Tage wurden bei mittlerer Lufttemperatur von + 12 — 15° R. 10 Gran dieser Metalle fein gepulvert, jedes für sich, mit 500 Gran der Chlornatronflüssigkeit in einem Kölbchen in Berührung gelassen. Von Anfang bis zu Ende des Versuchs, der 12 Tage dauerte, wurde in der das Spiessglanz enthaltenden Flüssigkeit keine Veränderung bemerkt, während nach kurzer Zeit schon die Arsenikmischung den specifischen schwachen Chlorgeruch verloren hatte, und das Vermögen, vegetabilische Pflanzenfarben zu bleichen, nicht mehr besass. Beide Flüssigkeiten wurden nun abfiltrirt, die Filter gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Abzug des bekannten Gewichts des Filtrums ergab sich beim Arsenik ein Gewichtsverlust von 4,5 Gran, da der Rückstand 5,5 wog. Das Gewicht des Antimons hingegen hatte sich nicht verändert, denn die verwendeten 10 Gran wurden im Filtrum wieder gefunden.

Beide Flüssigkeiten wurden nun mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und Schwefelwasserstoff so lange hindurchgeleitet, bis kein Niederschlag sich weiter bildete; beide lieferten gelbe Niederschläge, wovon der eine aus der mit Spiessglanz behandelten Flüssigkeit erhaltene durch eine viel geringere Menge sowohl als auch durch seine hellere Farbe sich auszeichnete. Bei näherer Prüfung ergab sich derselbe als aus reinem Schwefel bestehend. Der zweite Niederschlag, aus der mit Arsenik behandelten Flüssigkeit erhalten und in viel reichlicher Menge vorhanden, nachdem derselbe in Ammoniak gelöst und durch Säuren wieder gefällt worden, trug alle Kennzeichen des neuen Schwefelarseniks.

Die bei diesen Versuchen angewendete Chlornatronflüssigkeit (unterchlorigsaures Natron) war nach der Vorschrift von Labarraque, wie sie sich in Geiger's Handbuch der Pharmacie, neu bearbeitet von Liebig, S. 387 aufgezeichnet befindet, bereitet und besass das spec. Gew. = 1,109.

Da die Prüfungsmethode so einfach ist und jedem zu Gebote steht, so erhält das Verfahren von Marsh dadurch einen noch höheren Werth. *(Originalmittheilung.)*

Ueber einige Schwefelmetalle und deren Zersetzung durch Chlorgas, von Fellenberg.

Die bei den folgenden Versuchen vom Verf. angewendete Methode war folgende: Das zu untersuchende Schwefelmetall wurde gewöhnlich gerade vor dem Versuche in der zur Zersetzung dienenden Kugelröhre in einem Strome trocknen kohlensauren Gases bei mässiger Erwärmung getrocknet, mit der tarirten Kugelröhre gewogen, und nun diese letztere mit dem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt. Letzterer bestand in einer Florentiner Flasche, in welcher aus einem Gemische von Braunstein und Kochsalz mittels verdünnter Schwefelsäure Chlor entwickelt wurde. Dieses wurde in einer Chlorcalciumröhre getrocknet und in diesem Zustande über das Schwefelmetall geleitet. Um die Gasentwicklung regelmässig und hinlänglich stark zu unterhalten, wurde die Flasche durch eine kleine, auf 3 bis 4 Zoll von deren Boden entfernte Oellampe erwärmt, jedoch so, dass das Gemisch nicht zum Kochen erhitzt wurde. War nun die Kugelröhre mit Chlorgas gefüllt und alle Luft ausgetrieben, so wurde die Einwirkung des Gases auf das Schwefelmetall ebenfalls durch Wärme unterstützt, was bald durch eine kleine Oellampe, bald durch die Argand'sche Weingeistlampe erreicht wurde. Da es bei diesen Versuchen nicht um das Aufsammeln des Chlorschwefels zu thun war, der sich bilden musste, so destillirte dieser ab und wurde nach beendigter Zersetzung durch einen verstärkten Chlorgasstrom vollends aus dem Apparat entfernt. Sobald der Versuch zu Ende war, was man daran erkannte, dass sich kein Chlorschwefel mehr bildete, oder dass das Chlormetall seine bekannte Farbe zeigte, und sich nicht mehr veränderte, wurden die Lampen entfernt und das Chlorür im Gase erkalten gelassen, dieses vermittels kohlensauren Gases aus der Kugelröhre entfernt und nun diese letztere mit ihrem Inhalte gewogen.

1) Schwefelrhodium wurde dargestellt, indem man Rhodium mit Kochsalz mengte und nun Chlorgas über das erhitzte Gemenge leitete, bis es dunkelroth war. Das Doppelsalz löste sich in Wasser vollkommen zur dunkelrosenrothen Flüssigkeit auf, die filtrirt und in einer verschlossenen Flasche mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde. Der im Vacuo getrocknete gehörig ausgewaschene Niederschlag bestand nach einem Röstversuche aus:

Rhodium	76,515	1 At.	76,405
Schwefel	23,485	1 -	23,595
	100,000		100,000

war also Einfach-Schwefelrhodium.

Von diesem Schwefelrhodium wurden nun 0,102 Grm. im Chlorgase erhitzt, bis die ganze Masse rosenroth geworden war und sich nicht weiter

veränderte. Das erkaltete Chlorrhodium wog 0,131 Grm., besteht daher aus:

Rhodium	59,49	1 At.	59,54
Chlor	40,51	2 -	40,46
	100,00		100,00

Das so erhaltene Rhodiumchlorür ist schön rosenroth, unlöslich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure; im Kochen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert, eben so wenig durch längere Einwirkung von Chlorgas bei erhöhter Temperatur. In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, wird es zu Metall reducirt, während sich Chlorwasserstoffgas entwickelt; das Metall bleibt mit seiner rein weissen Farbe zurück.

2) *Schwefelpalladium* wurde dargestellt durch Auflösen eines Stückchens Palladiumblech in Königswasser, Niederschlagen der Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas und Behandeln des Niederschlags, wie es beim Schwefelrhodium angegeben worden ist. Das Schwefelpalladium war schwarz, ins Bläuliche spielend und von halbmetallischem Glanze.

Es enthielt:

Palladium	75,65	1 =	76,798
Schwefel	24,35	1 =	23,202
	100,00		100,000

Von diesem Schwefelmetall wurden 0,076 Grm. in der Kugelröhre in Chlorgas erhitzt. In der obern Wölbung der Kugel sublimirte sich ein schönes rosenrothes Chlorür, während Chlorschwefel abdestillirte; was sich nicht sublimirte, bildete ein dunkel granatrothes krystallinisches Kügelchen. Das erhaltene Chlormetall wog nach dem Versuche 0,097 Grm. Demnach besteht das Chlorpalladium aus:

Palladium	60,20	1 At.	60,07
Chlor	39,80	2 -	39,93
	100,00		100,00

Das Palladiumchlorür löst sich langsam, aber vollständig und ohne allen Rückstand, im Wasser zur dunkel gelblichrothen Flüssigkeit auf; das sublimirte Salz ist sehr schön zart rosenroth gefärbt, das geschmolzene hingegen krystallinisch und dunkel granatroth. Auch dieses Salz zersetzt sich leicht, wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, und giebt metallisches Palladium.

3) *Schwefeliridium* wurde auf zwei verschiedene Weisen bereitet; nämlich auf trocknem Wege durch Glühen von Iridium mit Schwefel und kohlensaurem Kali oder Natron, und auf nassem Wege durch Fällen von Natriumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoffgas. Von beiden wurden Proben analysirt und als Doppelt-Schwefeliridium IrS^2 erkannt.

Iridium	75	75,92	1 At.	75,41
Schwefel	25	24,08	2 -	24,59
	100	100,00		100,00

Mit diesen beiden Sorten von Schwefeliridium stellte man eine grosse Menge von Zersetzungsversuchen an; konnte aber bei keinem der Versuche Resultate erlangen, die so genau mit der theoretischen Zusammensetzung des Chlormetalls übereinstimmten, wie dieses bei den beiden vorhergehenden Chlorüren der Fall war.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Theoret.
Iridium	81,06	81,87	78,80	78,95	76,70	73,78	73,587
Chlor	19,94	18,10	21,20	21,05	23,30	26,22	26,413
							100,000

Es muss dabei erwähnt werden, dass man kein sicheres Kennzeichen hat, woran man erkennen kann, dass die Zersetzung des Schwefeliridiums vollständig ist; denn das gebildete Chlorür ist braun wie das Schwefeliridium, und das Glas der Kugelröhre bedeckte sich endlich so sehr mit einem Sublimat, und färbt sich so stark, dass man nichts dadurch erkennen kann. Endlich darf man nicht zu lange nach Beendigung der Entwicklung von Chlorschwefel die Zersetzung fortsetzen, weil sonst zu viel des sublimirenden Salzes gebildet und aus der Röhre mit fortgeführt würde. — Folgendes sind nun die Eigenschaften des so erhaltenen Iridiumchlorürs. Es ist dunkelbraun, ins Olivengrüne spielend, krystallinischen Ansehens und etwas glänzend; in dem Agatmörser zerrieben, scheint es sehr zähe zu sein und hängt sich sehr fest an den Mörser an. Zu bemerken ist, dass dieses Chlorür, mit kaltem oder warmem Wasser behandelt, fast immer dasselbe schwach gelblich färbt, sich aber nicht weiter darin löst oder verändert. Diese gelbliche Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, lässt, nach Abscheidung des Schwefelmetalls und zur Trockne verdunstet, nichts zurück; was also ein Beweis ist, dass das Lösliche von einer geringen Menge einer höhern Chlorstufe des Iridiums herrührt, oder endlich, dass es eine besondere lösliche Modification des unlöslichen Chlorürs ist. Das mit Wasser behandelte Chlorür kann mit Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, ja selbst mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet werden, ohne sich im Geringsten zu verändern. Eben so wenig wirken darauf Lösungen von Kalihydrat oder von kohlensaurem Kali. Beim Glühen mit trocknem kohlensauren Kali hingegen wird das Chlorür unter Abscheidung von Iridiumoxydul, das dunkelgrau ist, zersetzt. Im Wasserstoffgas geglüht, zersetzt sich das Iridiumchlorür nur langsam, unter Bildung von salzsaurem Gase.

4) Schwefelplatin stellte man auf zwei Arten dar: 1) indem man Platinchloridlösung mit Schwefelwasserstoffgas zersetzte und das erhaltene

Schwefelmetall unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure trocknete; und 2) indem man Platinsalmiak mit Schwefelblumen mengte und in einem verschlossenen Porcellantiegel glühte, bis nichts Gasförmiges mehr entwich. Erstere Verbindung war schwarz und glänzend, letztere matt, schwarz, und schwammartig und weich anzufühlen. Beide waren = $Pt\,S_2$:

Platin	74,63	75,31	1	= 75,41
Schwefel	25,37	24,69	2	= 24,59
	100,00	100,00		100,00

Durch Chlorgas wurde kein Platinchlorür gebildet.

5) Schwefelgold. Salpetersäurefreie Goldchloridlösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte zersetzt, das abfiltrirte Schwefelgold unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet, in einem Strome von kohlensaurem Gase zur Austreibung der Feuchtigkeit schwach erhitzt, und nun ein Zersetzungsversuch durch Chlorgas vorgenommen, wobei sich sogleich Dämpfe von Chlorschwefel entwickelten, die abzudestilliren fortfuhren, während das Schwefelgold immer heller wurde, bis es zuletzt als reines metallisch glänzendes Gold (81,5 p. c.) in der Röhre zurückblieb.

6) und 7) In Bezug auf Schwefelsilber und Schwefelblei fand man die bekannte Bildung von Chlormeten bestätigt.

8) Schwefelkobalt stellte man dar, indem man reines rosenrothes, kohlensaures Kobaltoxyd mit Schwefelblumen und kohlensaurem Kali mengte und nun bei starker Weissglühhitze glühte. Nach dem Auslaugen der gebrannten Masse blieb ein graphitgraues, metallisch glänzendes krystallinisches Schwefelkobalt zurück, das nach gehörigem Aussüssen und Trocknen an der Luft in einem verschlossenen Gefässe zur Austreibung aller Feuchtigkeit stark geglüht wurde. Es bestand aus:

Kobalt	55,45	2	= 55,01
Schwefel	44,55	3	= 44,99
	100,00		100,00

Von diesem Schwefelkobalt wurden nun 0,310 Grm. mit Chlorgas behandelt; die Masse, welche erst graulich-schwarz war, wurde nach und nach bläulich grünlich, krystallinisch, mit einem halbmetallischen Glanze, wie ihn gewisse Federn zeigen, und wog nun 0,381 Grm. — Das erhaltene krystallinische Chlorkobalt wurde an der Luft schon nach 5 Minuten, erst am Rande, dann nach und nach durch die ganze Masse schwach rosenroth, veränderte sich aber dann nicht weiter; in diesem Zustande löste es sich sehr schnell im Wasser auf, während sich das krystallinische, nicht roth gewordene weniger schnell auflöste. Bei sehr starker Rothglühhitze und starkem Chlorgasstrome sublimirte sich fast die ganze Masse an der obern Wölbung und an den kälteren Theilen der Kugelröhre, in schönen, mit blaugrünen

Farben spielenden, glänzenden Krystallflittern, die aber an feuchter Luft schnell zusammenfielen.

9) Schwefelnickel, dargestellt wie Schwefelkobalt, war dunkel eisengrau, zart anzufühlen und metallisch glänzend. Es bestand aus:

Nickel	51,28	1 =	52,11
Schwefel	48,72	2 =	47,89
	100,00		100,00

Mit diesem Doppelt-Schwefelnickel stellte man zwei Zersetzungsversuche an, die sehr leicht und schnell von Statten gingen. Das gebildete Chlornickel war hell strohgelb, halbmetallisch glänzend, und fast ganz in der Wölbung der Kugelröhren, in Form von leichten Krystallflittern sublimirt. Es bestand aus:

Nickel	45,20	45,32	1 =	45,57
Chlor	54,80	54,68	2 =	54,49
	100,00	100,00		100,00

Das auf diese Weise erhaltene Chlornickel verändert sich nicht merklich an der Luft, nach einiger Zeit jedoch wird es hellgrün gefärbt, und löst sich alsdann leicht zur grasgrünen klaren Flüssigkeit auf. Das gelbe Chlorür löst sich hingegen nur sehr langsam im Wasser auf. Im Aeussern gleicht es übrigens sehr dem Musivgold, fühlt sich weich und talkartig an, und scheint, so wie auch das Kobaltchlorür, sich, ohne zu schmelzen, zu verflüchtigen.

10) Schwefelmangan erhielt man durch Glühen von reinem kohlensauren Manganoxydul in einem Strome von trocknem Schwefelwasserstoffgas, bis es ganz grasgrün geworden war und sich nicht mehr zu verändern schien. Von diesem Schwefelmangan behandelte man 0,191 Grm. mit trocknem Chlorgas. Der Versuch dauerte, bis der Inhalt der Kugel in eine geschmolzene, rosenrothe, durchsichtige Perle von Manganchlorür verwandelt war, die nach dem Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrte und 0,275 Grm. wog, also aus 43,9 Mangan und 56,1 Chlor bestand.

11) Schwefelchrom stellte man dar durch Glühen von reinem grünen Chromoxyd mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Die geglühte Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, wobei das Schwefelchrom zurückblieb. Es war dunkel schwarzgrau, graphitartig anzufühlen, krystallinisch und von schwachem metallischen Glanze. Um es zu analysiren, glühte man es mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Kali. Die geglühte Masse war schön gelb und löste sich mit der gleichen Farbe im Wasser auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt und aus der Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum niedergeschlagen. Man erhielt:

Chrom	53,50	2	=	53,83
Schwefel	46,50	3	=	46,17
	100,00			100,00

Mit diesem Schwefelchrom stellte man eine ziemliche Anzahl Versuche an, die aber, wegen der Flüchtigkeit des gebildeten Chlorchroms, nicht ganz befriedigende Resultate gaben. Wurde nämlich der Zersetzungsversuch ohne Anwendung von Hitze angestellt, so zersetzte sich das Schwefelchrom nur unvollständig; war die Hitze etwas zu stark, so wurde ein Theil des Chromchlorürs durch den Strom von Chlorgas aus der Röhre weggeführt.

Das erhaltene Chromchlorür enthielt 64,8 Chlor und 35,2 Chrom; es zeichnete sich durch eine schöne, ins Rosenrothe ziehende dunkle *Pfirsichblüthfarbe* aus, die manchmal auch ins helle Veilchenblau streifte. Das ganze Salz war krystallinisch, und zum Theil von der Wölbung der Kugel als schöner Ueberzug sublimirt. Dieses Chlorür besitzt einige merkwürdige Eigenschaften. An der Luft gelassen, wird es schnell feucht, aber ohne seine Farbe zu verändern; behandelt man das feucht gewordene Salz mit Wasser, so wird dieses schwach, aber schön grün gefärbt, ohne dass sich das rothe Salz darin auflöst. Das ungelöste und getrocknete Salz wird nun nicht mehr feucht und hält sich ganz unverändert. Diese schwachgrüne Auflösung verhält sich in allen ihren Reactionen wie salzsaures Chromoxyd. Das trockne Chlorür kann mit Salzsäure, mit Salpetersäure, mit concentrirter Schwefelsäure und mit Königswasser digerirt und gekocht werden, ohne dass es sich dabei auflöst oder zersetzt; ja diese Säuren können alle von dem Chlorür abgeraucht werden, ohne dass es dabei verändert würde. Dagegen wird es im Kochen mit starken Auflösungen von ätzenden oder kohlensauren fixen Alkalien schnell und leicht zersetzt, unter Abscheidung von Oxydhydrat. An der Luft geröstet, wird das Chlorür schnell grün unter Verlust von Chlor, und in Oxyd verwandelt, welches nun ebenfalls die in Säuren unlösliche Modification darbietet.* (*Pogg. Ann. L. p.* 61—80.)

Methode zu Trennung der Beryllerde von der Thonerde und dem Eisenoxyd, von C. G. Gmelin.

Reine salzsaure Beryllerde löst sich in einem Ueberschuss von kalter kaustischer Kalilauge vollkommen auf; wird aber die Flüssigkeit erhitzt (es ist nicht nothwendig, sie bis zum Sieden zu erhitzen), so scheidet sich die Beryllerde, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnt ist,

* Vergl. H. Rose Centralbl. 1838. 863.

so vollständig aus, dass, wenn die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt wird, keine Spur des Niederschlags entsteht. Die aus ihrer Auflösung in Kalilauge ausgeschiedene Beryllerde hat ihre Auflöslichkeit in kalter Kalilauge gänzlich verloren. Wird dagegen Beryllerde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, hierauf mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, oder mit Wasser, unter Zusatz von kaustischem Ammoniak, längere Zeit gekocht, so wird sie dadurch ihrer Fähigkeit in kalter kaustischer Kalilauge sich aufzulösen, nicht verlustig, vielmehr löst sie sich darin mit grösster Leichtigkeit auf. Die Beryllerde geht, wenn sie durch Kochen ihrer Auflösung in Kali niedergeschlagen wird, keine Verbindung mit dem Kali ein; denn wenn man die gut ausgewaschene Erde in Salzsäure auflöst, die Auflösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand glüht, so bleibt keine Spur einer feuerbeständigen Substanz zurück.

Wenn man die Beryllerde in einem Ueberschuss einer sehr concentrirten Kalilauge auflöst, so trübt sich die Auflösung beim Kochen nicht; wird sie aber mit einer gewissen Wassermenge gemischt, so trübt sie sich beim Kochen schwach; filtrirt man die Flüssigkeit und setzt mehr Wasser zu, so erfolgt stärkere Trübung beim Kochen, bis endlich alle Beryllerde ausgeschieden ist, und bei fortgesetztem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser keine weitere Trübung der Flüssigkeit beim Kochen mehr erfolgt.

Kohlensaures Ammoniak, welches das aus seiner Verbindung mit Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagene Beryllerdehydrat leicht auflöst und dessen man sich gewöhnlich zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bedient, löst von der aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen ausgeschiedenen Beryllerde so gut wie gar nichts auf, auch wenn eine grosse Menge einer concentrirten Lösung desselben lange und wiederholt mit der Erde digerirt wird; eben so ist sie in kohlensaurem Kali, womit sie digerirt wird, in diesem Zustand ganz unlöslich. In Säuren dagegen löst sich eine solche, in kaustischem Kali und in kohlensaurem Kali und Ammoniak unlösliche Beryllerde mit grösster Leichtigkeit auf, und wenn sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak ausgeschieden wird, so ist sie jetzt sowohl in kaltem kaustischen Kali als in kohlensaurem Kali und Ammoniak wieder auflöslich.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten wässrigen Lösung von einfach-kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss des kohlensauren Kali's wieder vollkommen auf. Wird die concentrirte Auflösung gekocht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; sie scheidet sich aber in bedeutender Menge aus, wenn die Flüssigkeit mit vielem Was-

ser verdünnt und dann gekocht wird. Doch ist, auch wenn man eine sehr grosse Wassermenge zugesetzt hatte, die Ausscheidung nicht ganz vollständig, indem aus der abfiltrirten und mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit durch kaustisches Ammoniak noch Spuren von Erde niedergeschlagen werden.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde ist schwer auszuwaschen; sie verschleimt das Papier und das Abwaschwasser läuft äusserst langsam ab. Vollkommen ausgewaschen entwickelt sie mit Salzsäure nicht die geringste Spur von Gas. Wird ihre Auflösung in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so verflüchtigt sich der Rückstand beim Erhitzen vollkommen. In wässrigem kaustischen Kali löst sich die aus kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde in der Kälte vollkommen auf, und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird die Beryllerde beim Kochen ebenfalls vollständig ausgeschieden. Die Beryllerde scheidet sich mithin beim Kochen ihrer Auflösung in kaustischem Kali in einer andern Modification aus, als beim Kochen ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali; im ersteren Fall ist sie nämlich in kalter kaustischer Kalilauge unauflöslich, im letzteren auflöslich.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bietet sich nun folgende sehr einfache Methode dar: Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit einer kalten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschiedene Beryllerde wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, die Thonerde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Hat man beide Erden im Zustand von Hydrat, wie sie z. B. aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen werden, so kann man sie zuerst mit einer starken Kalilauge erhitzen, hierauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und einige Zeit im Sieden erhalten.

Ist, wie gewöhnlich, den beiden Erden Eisenoxyd beigemengt, so ist folgendes Verfahren das beste: Die salzsaure Auflösung wird mit kalter kaustischer Kalilauge so lange versetzt, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei weiterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene eisenhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geglüht und gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde aber auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die eisenhaltige Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, in welcher sie sich im geglühten Zustande zwar langsam, aber voll-

ständig auflöst, der Ueberschuss der Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit einer concentrirten Kalilauge gelinde erwärmt, bis das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe und flockig sich ausgeschieden hat, worauf es ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein Gewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man das Gewicht der reinen Beryllerde. (*Pogg. Ann. L. p.* 175—181.)

Anilin, ein basisches Zersetzungsprodukt des Indigs, von Fritzsche.

Durch eine höchst concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronlauge wird Indigpulver sogleich in eine braunrothe Salzmasse verwandelt, welche das Kalisalz einer neuen später zu untersuchenden Säure enthält. Erhitzt man dieses Salz weiter, so bläht es sich auf und es destillirt neben ammoniakhaltigem Wasser eine ölartige Flüss. über, welche durch Umdestilliren unter Zurücklassung von etwas Harz 18—20 p. c. von der Menge des angewendeten Indigs eines farblosen Oeles giebt.

Dieses Anilin hat ein spec. Gew. = 1,028, bricht das Licht stark, riecht aromatisch und unangenehm, löst sich wenig in W., in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; an der Luft wird es gelb gefärbt und verharzt. Es nimmt etwas Wasser auf, kann aber durch Destillation wieder davon befreit werden. Es siedet bei 228° C. — Schwefel wird von siedendem Anilin reichlich gelöst, aber beim Erkalten wieder in Krystallen abgeschieden; Jod wird ebenfalls aufgelöst, die Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu einer näher zu untersuchenden Salzmasse. Salpetersäure zersetzt das Anilin, dabei entsteht vorübergehend ein grüner oder blauer Körper, welcher ebenfalls noch näher zu untersuchen ist. Chromsäure erzeugt noch in ziemlich verdünnten, selbst sauren Anilinauflösungen einen dunkelgrünen oder schwarzblauen, stets chromoxydhaltigen Niederschlag. — Das Anilin enthält keinen Sauerstoff; es besteht aus:

C	78,25	78,05	78,32	12 =	77,63
H	7,54	7,60	7,48	14 =	7,40
N	14,68	14,98	—	2 =	14,97
	100,47	100,63			100,00

Atomgewicht 1181,616.

Das Anilin giebt mit Sauerstoffsäuren nur unter Aufnahme eines Wasseratoms, mit Wasserstoffsäuren ohne Wasser Salze, welche zum grossen Theil krystallisiren, wie z. B. schwefelsaures, phosphorsaures, salpetersaures, oxalsaures, weinsaures und salzsaures Anilin. Analysirt wurden das oxalsaure und salzsaure Salz.

Oxalsaures Anilin fällt als weisses, in Weingeist unlösliches Pulver nieder, wenn man alkoholische Lösungen von Anilin und Oxalsäure vermischt. Durch Auflösen in heissem Wasser und Erkaltenlassen erhält man es gut krystallisirt. Es besteht aus:

C	61,81	61,53	14	= 61,25
H	5,74	5,80	16	= 5,71
N	10,21	-	2	= 10,14
O			4	= 22,40
				100,00

hat also die Formel $C_{12}\ H_{14}\ N_2 + C_2\ O_3 +$ aq. Durch Chlorcalcium wurden in zwei Versuchen 25,87 — 26,10 p. c. Oxalsäure abgeschieden; die Rechnung verlangt 25,92 Oxalsäure, 6,44 Wasser, 67,64 Anilin.

Salzsaures Anilin wird direct erhalten und aus Wasser, in dem es leichtlöslich ist, unkrystallisirt. Es enthält 6,09 Wasserstoff und 27,97 Salzsäure. Die Formel $C_{12}\ H_{14}\ N_2 + Cl_2\ H_2$ verlangt einerseits 6,09 Wasserstoff, andrerseits 27,81 Salzsäure und 72,19 Anilin. (*Bullet. de Petersb. VII. No.* 12.)

Kleinere Mittheilungen.

Succus Liquiritiae depuratus. Steer hält folgende Reinigungsmethode des *Succ. Liquir.* für die vollkommenste: Er lässt den in der Kälte gepulverten und gesiebten *Succ. Liquir.* in eiskaltes Wasser in einem Topfe einrühren und dieses Umrühren eine ganze Stunde unaufhörlich fortsetzen. Nach kurzer Ruhe setzen sich die unauflöslichen Theile bald zu Boden, und die klare Extractsolution lässt sich rein abgiessen. Dieses Rühren mit frischen Portionen kalten Wassers, Sedimentiren und Decantiren wird zwei- bis dreimal wiederholt, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt, worauf die sämmtlichen Auszüge sogleich inspissirt werden. Auf diese Weise erhält er das sämmtliche im Succus enthaltene Extract von vorzüglicher Klarheit. (*B. R XXI. S.* 117—118.)

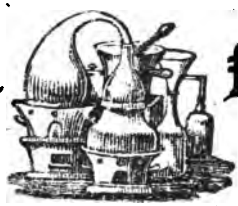
Intelligenz-Blatt.

melden, damit wir die bessern Wohnungen für dieselben reserviren können. Das Vertrauen, welches uns bisher schon so vielfach bewiesen worden ist, verpflichtet uns zu dankbarer Anerkennung und wird uns stets in unserm Streben ermuntern, die Einrichtungen unsers Instituts immer mehr zu vervollkommnen.

Dr. *O. R. Abendroth.*
Dr. *Fr. Holl.*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



11. Juli 1840. **№. 28.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Methode zu Analysirung alkalihaltiger Silikate, von Abich.

Der Verf. wurde durch chemisch-geognostische Untersuchungen zu möglichster Vervollkommnung der auf Anwendung des kohlensauren Baryts als *Aufschliessungsmittel* gegründeten Analysirungsmethode alkalihaltiger Silikate geführt. Indem wir die durch dieselbe gewonnenen analytischen Resultate, als dem unserm Blatte fremden Gebiete der eigentlichen Oryktochemie angehörend, bei Seite lassen, können wir doch die Methode selbst nicht übergehen.

Um den zur Aufschliessung mittels kohlens. Baryts nöthigen sogenannten Sefström'schen Ofen zu construiren, bedient man sich am besten zweier hessischer Tiegel, deren Höhe zu der des Ofeninnern sich wie 1 : 3 verhält, und zwar von einer möglichst starken Sorte, von denen der eine für öfter zu wiederholenden Gebrauch als permanente Basis dient. In den andern, zur Aufnahme des Platintiegels bestimmten, bringt man eine passende Unterlage, die am besten aus Charmotte, und zwar von einer solchen Höhe geschnitten wird, dass sie dem darauf zu bringenden Platintiegel einen Stützpunkt gerade in der Mitte des grossen Tiegels anweist. Da bei dem Schmelzen des Baryts nur unter Umständen ein sehr geringes Steigen der Masse stattfindet, so genügt ein Platintiegel von mässiger Grösse. — Ist die Mischung von 1 Th. des gepulverten Silikats mit 4 Th. kohlens. Baryt in letzteren eingetragen und der gut schliessende Deckel fest aufgedrückt, so dass der volle Tiegel, ohne Gefahr des Herabfallens, am gut befestigten Griffe des Deckels

auf und nieder gehoben werden kann, so wird er, von der vorerwähnten Charmottenunterlage durch ein Stück Platinblech getrennt, eingesetzt. Den hessischen Umfassungstiegel verschliesst man nun mit einem starken, etwas übergreifenden Deckel, lutirt denselben mit der durch Wasser zu einem zähen Brei angerührten Mischung von 3 Th. fein gepulverter Charmotte und 1 Th. Aetzkalk, und bringt den Apparat in möglichst wagerechter Stellung auf die Unterlage in den Ofen. Die Feuerung beginnt nun langsam, und zwar mit gut ausgestäubten Holzkohlen, so lange, bis der allmälig bis oben anzufüllende Ofen, bei Unterhaltung eines schwachen Zuges, und mit ihm der hessische Tiegel sich in voller Gluth befinden. — Nun erst wendet man zur raschen Erzeugung einer starken Weissglühhitze die volle Stärke des Blasebalges an, und füllt den Ofen, sobald der Deckel des Tiegels wieder sichtbar wird, mit gleichförmig zertrümmerten, die Grösse eines Kubikzolles nicht übersteigenden Coaks, welche vorher sorgfältig von Trümmer, Klein und Staub gereinigt worden. — Die Natur des zu untersuchenden Fossils bestimmt die Dauer der Schmelzhitze. Bei Mineralien, welche hinsichtlich der Schmelzbarkeit etwa mit dem Feldspath auf gleicher Stufe stehen, genügen 8 bis 10 Minuten. Andere, und namentlich solche, welche wenig oder gar keine Alkalien enthalten, von denen durch zu langes Verweilen in der Weissglühhitze durch Verflüchtigung etwas verloren gehen könnte, dürfen 15 Minuten im Feuer bleiben. Sobald nun die Coaks bis unter den Deckel des Tiegels verzehrt sind, reinigt man den ersteren vermittels eines kleinen Blasebalges von der darauf liegenden Asche, und hebt mit einer passenden Zange vorsichtig den Deckel ab, dessen leicht schmelzbarer Kitt sehr gut los lässt; hierauf wird der Platintiegel, in der Regel noch weissglühend, entfernt und zur Erkaltung hingestellt. Hat nun die Masse beim Oeffnen noch ein körniges und kein zusammengeschmolzenes oder schaumig verschlacktes Ansehen, oder ist man aus Mangel an Uebung seiner Sache noch nicht ganz gewiss, so lässt sich der Tiegel leicht wieder einsetzen und noch einige Minuten im augenblicklich wieder zu erzeugenden Weissgluthfeuer erhalten, wobei der Deckel des Umfassungstiegels wieder aufschmilzt.

Rathsam ist es, den Ofen möglichst frei und nur in mässiger Höhe zu placiren, damit man nach Bedürfniss sich dem Feuerraum von allen Seiten ungehindert nähern könne, was besonders dann nöthig ist, wenn die anzustellenden Versuche eine Gluth erfordern, bei welcher der hessische Tiegel schneller als man glaubt weich wird, und dann rasch zusammensinkt, wenn man nicht aufpassen und von allen Seiten mit geeigneten Werkzeugen zu Hülfe kommen kann. Das zu zerlegende Mineral braucht niemals geschlämmt zu werden, auch nicht bei den härtesten in der Natur vorkommenden Verbindungen; ein mässig fein geriebenes Pulver genügt unter jeder Bedingung,

sobald es mit der vierfachen Menge kohlensauren Baryts vermengt ist. Leicht zersetzbare Körper lösen sich schon bei drei Theilen. Es ist rathsam, den anzuwendenden Baryt genau abzuwägen, bei dessen Bereitung aus reinem, mehrmals umzukrystallisirenden Chlorbaryum ein möglichst sorgfältiges Aussüssen zu empfehlen ist, indem bei noch vorhandenem kohlensauren Ammoniak ein noch entsprechender Antheil Chlorbaryum schon beim mässigen Glühen wieder gebildet wird.

Die geschmolzene Masse, deren Aussehen sehr verschieden sein kann, und welche dem ungeübten Blick oft für unvollkommen aufgeschlossen erscheinen kann, — was sie aber niemals ist, wenn in der angegebenen Weise verfahren worden, wird gleich nach dem vollständigen Erkalten durch leichtes Drücken aus dem Tiegel entfernt und in einer mässig grossen Porcellanschale, mit concentrirter Salzsäure reichlich übergossen, einer gelinden Wärme, am besten im Wasserbade, ausgesetzt. Die Einwirkung der Säure ist heftig und die vollständige Lösung erfolgt augenblicklich, wobei es gut ist, die Schale vermittels eines hinlänglich grossen Uhrglases zu bedecken. Sobald sich die Masse in einen dicken Brei verwandelt hat, in welchem der Glasstab nichts Festem mehr begegnet, wird sie mit einer zur Auflösung nur etwas mehr als hinreichenden Quantität Wasser versetzt und nach wiederholtem Umrühren alsbald der Verdunstung im Wasserbade zur staubigen Trockne überlassen. Eine stärkere Erwärmung anzuwenden, ist unter keiner Bedingung rathsam. Die Kieselerde wird nun wie gewöhnlich abgeschieden.

Die von der sorgfältig ausgesüssten Kieselerde geschiedene Lösung, deren Volum wenigstens zur Hälfte des Inhalts der grössten Bechergläser durch Wasser vermehrt werden muss, wird nunmehr durch concentrirtes Ammoniak, welches keine Spur von kohlensaurem Ammoniak enthalten darf, gefällt, und nach vorhergegangener, durch Erwärmung unterstützter Senkung des gebildeten Niederschlags möglichst rasch, auf hinlänglich grossem Filtrum filtrirt, auf demselben vermittels der Spritzflasche in die Enge getrieben und sorgfältig ausgewaschen, welcher Process als beendigt zu betrachten ist, wenn geringe Mengen des Wassers, welche zur späteren Anwendung zurückgestellt worden, durch verdünnte Schwefelsäure keine Trübung mehr erleiden. Der getrocknete, scharf geglühte und gewogene Niederschlag wird hierauf fein gepulvert, mit Zurücklassung der Filtrirasche in concentrirter Salzsäure gelöst und die Trennung der verschiedenen Basen auf die bekannte Weise vorgenommen. Die vom bernsteinsauren Eisen getrennte Flüssigkeit wird jedoch zurückgestellt.

Enthält nämlich die zu untersuchende Verbindung auch Talkerde neben der Thonerde, so wird ein geringer Antheil einer Verbindung beider Erden, mit Kieselerde gemengt, sowohl bei der Auflösung des durch Ammoniak be-

wirkten Niederschlages wie auch bei Wiederauflösung des durch Kali ungelöst gebliebenen Rückstandes zurückbleiben, wenn derselbe nicht sehr anhaltend in der ätzenden Lauge digerirt worden war. Nur durch anhaltendes starkes Kochen in Salzsäure kann diese Verbindung gelöst werden. — Enthält das zu untersuchende Mineral Titansäure und ist dieselbe durch vorsichtiges Abdampfen der ersten sauren Lösung berücksichtigt worden, so wird der grössere Theil derselben sich jenen Verbindungen beigesellen, von welchen er indess nur unvollkommen getrennt werden kann.

Sämmtliche vom Ammoniakniederschlage getrennte Laugen, mit Inbegriff derjenigen, welche vom bernsteinsauren Eisen getrennt worden, werden nunmehr in einer sehr geräumigen Schale bis zu einem mässigen, dem früheren vor der Fällung durch Ammoniak wenigstens gleichkommenden Volum eingedampft, und nach der Trennung eines bisweilen sich abscheidenden geringen, durch Zusatz von Salzsäure nicht verschwindenden Präcipitats von Kieselerde im Becherglase, welches zur Vorsicht in eine leere Porcellanschale zu stellen ist, auf dem Sandbade stark erhitzt. Aus dem Gewichte des zum Aufschliessen angewendeten kohlensauren Baryts wird nunmehr die zur Zerlegung desselben nothwendige Quantität Schwefelsäure berechnet, dieselbe im möglichst concentrirten Zustande abgewogen und, durch die zurückgestellten schwefels. Reste des Aussüssungswassers verdünnt, langsam der Flüssigkeit zugesetzt. Noch bevor sich der grobkörnige Niederschlag vollständig gesenkt hat, wird, zur Vermeidung des Stossens der Flüssigkeit, auf dem Boden des stark erhitzten Glases, letzteres zur Abkühlung hingestellt. Die Aufgabe ist nunmehr, in der jetzt hinlänglich geklärten Flüssigkeit ein solches Verhältniss der Schwefelsäure zu dem noch immer vorhandenen geringen Antheil von Chlorbaryum herzustellen, dass letzterer in möglichst geringem Ueberschuss vorhanden bleibt. Je vollkommener man diese Aufgabe löst, um so mehr wird der Gang der weiteren Untersuchung erleichtert.

Nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts werden die Laugen einer raschen Verdampfung überlassen, und zuletzt im Wasserbade bis zur gänzlichen Vertreibung der freien Chlorwasserstoffsäure eingedickt. Nach mässiger Verdünnung mit Wasser bewirkt man nun durch frisch bereitetes Schwefelwasserstoffammoniak, die Fällung etwa vorhandenen Mangans, und trennt hierauf die Kalkerde vermittels oxalsauren Ammoniaks.* — Das jetzt beim Eintrocknen erhaltene Salzgemenge, dessen Volum um so geringer sein wird, je sorgfältiger man früher einen nutzlosen Ueberschuss von Ammoniak vermieden hat, wird in einer niemals bis zum Glühen gesteigerten Hitze, am besten auf der stark erwärmten Kapelle, durch langsame Verdampfung von

* Der grösste Theil des im Ueberschuss gelassenen Baryts fällt mit dem Kalk als oxalsaures Salz, und muss von demselben getrennt werden.

dem beigemengten Salmiak befreit. Die trocknen Salze digerirt man mit verdünnter Salzsäure, und wägt, nachdem die saure Lösung in einer tarirten Platinschale zur Trockniss verdunstet worden, die ganze Menge des erhaltenen, allein aus Chlorverbindungen bestehenden Salzes, welches neben dem geringen Antheil des nach der Fällung des Kalks noch gebliebenen Baryts und den vorhandenen Alkalien noch Talkerde enthalten kann.

Man wägt jetzt eine Quantität krystallisirten essigsauren Silbers ab, welche hinreichen würde, um ein dem Salzgemenge etwa gleichkommendes Gewicht an Chlornatrium zu zerlegen, und schüttet dasselbe nach und nach in eine, zu seiner Auflösung gerade hinreichende Menge kochenden Wassers. Die Lösung dieses in kaltem Wasser schwerlöslichen Salzes erfolgt, durch fortgesetztes Umrühren unterstützt, sehr schnell. Die gleichfalls von heissem Wasser aufgenommenen Salze mit dieser Lösung kochend vermischt, erzeugen einen Niederschlag, der sich, aber auch nur bei dem angegebenen Verfahren, sogleich vollständig senkt. In der klaren Flüssigkeit lässt sich nun der nöthige geringe Ueberschuss an essigsaurem Silber, vermittels einer Lösung desselben Salzes, leicht erkennen. Man trennt denselben, nach vollständiger Erkaltung der vom Chlorsilber abgeschiedenen Flüssigkeit, durch eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser, oder besser durch unmittelbare Einwirkung des genannten Gases selbst.

Die später durch Abdampfen und Glühen erhaltene kohlensaure Baryt- und Talkerde wird sorgfältig gewogen, und hierauf die Talkerde als schwefelsaures Salz bestimmt.* Die kohlensauren, nunmehr ganz reinen Alkalien werden als Chlormetalle gewogen, und hierauf die Trennung vermittels Chlorplatin, welches man aus reinen Platinsalzen selbst bereitet haben muss, da das käufliche fast immer unrein ist, mit ganz besonderer Beachtung der Vorsichtsmassregeln vollzogen, dass die Abscheidung des Kali dann erst als vollständig bewirkt betrachtet werde, nachdem wiederholtes Verdampfen des im Ueberschuss mit Chlorplatin versetzten Chlornatrium im Wasserbade keinen Niederschlag mehr wahrnehmen liess. Ist das Chlorplatin chemisch rein und möglichst neutral, so genügen zwei Operationen vollständig, lässt man es aber bei einer bewenden, so wird der Kaligehalt immer zu klein angegeben werden. Die vom Kali getrennte alkoholische Flüssigkeit muss, der freiwilligen Verdunstung überlassen, in deutlichen Krystallen von Natriumplatinchlorid anschiessen — hat sich auch hierbei kein Kaliumplatinchlorid abgeschieden, so ist die Trennung beider Alkalien absolut gewesen. (*Pogg. Ann. L. p.* 125—137.)

---

* Glüht man die essigsauren Salze in einer Porcellanschale, so braucht man den Ueberschuss an Silber gar nicht weiter abzuscheiden; man erhält ihn als fein reducirtes Silber bei den kohlensauren Salzen zurück.

Beiträge zu Kenntniss der Beryllerde, vom Grafen F. Schaffgotsch.

Das Hydrat, welches aus den Auflösungen der Beryllerde in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, ist dem Thonerdehydrat zum Verwechseln ähnlich, und wenigstens eben so voluminös als dieses. Beim Trocknen zerfällt es zu einem staubigen Pulver von blendend weisser Farbe und verliert durch Glühen sein Wasser, ohne zu verglimmen. Der Wassergehalt beträgt 48,5 — 49,5 p. c., 9 At. entsprechen 51,3 p. c.

Das kohlensaure Ammoniak ist bekanntlich ein Auflösungsmittel des Beryllerdehydrats, und diese Auflösung lässt beim Kochen Beryllerde fallen, indem das Ammoniaksalz entweicht. Gewöhnlich hat man diesen Niederschlag als neutrales Carbonat betrachtet. Wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet zeigte er ganz das Ansehen des Hydrats, braust mit Säuren nur schwach und giebt beim Glühen eine grosse Menge Wasser, welches mit Lackmuspapier deutlich auf Ammoniak reagirt. Beim Erhitzen entwickelt er aber eine beträchtliche, durch Kalkwasser leicht nachweisbare Menge Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt beträgt 17,43 — 17,72 p. c., der Glührückstand 47,48 — 47,58 p. c., also der Wassergehalt circa 34,9 p. c. Der Niederschlag ist also ein Hydrocarbonat $2 (Be_2 O_3 + 3 CO_2) + 3 (Be_2 O_3 + 6 aq.)$ oder $2 Be_2 O_3 + 3 CO_2 + 12 aq.$ Erstere Formel verlangt 16,85 Kohlensäure und 48,9 Beryllerde, letztere 20,2 Kohlens. und 46,9 Beryllerde. Der Ammoniakgehalt ist unbedeutend. Bemerkenswerth ist die grosse Porosität dieses Hydrocarbonats; nach einer ungefähren Bestimmung nimmt ein Gewichtstheil des lockeren Pulvers den Raum von 7 bis 8 Gewichtstheilen Wasser ein.

Sowohl das Hydrat als das Hydrocarbonat der Beryllerde lösen sich leicht in Kalilauge, schon in der Kälte, besonders schnell in der Kochhitze; diese Auflösung trübt sich aber bei fortgesetztem Kochen, vorausgesetzt nämlich, dass man eine nicht ganz gesättigte Kalilösung anwandte; denn in diesem Falle war auch bei sehr anhaltendem Sieden keine Ausscheidung von Beryllerde zu bemerken. Ein Zusatz von etwas Wasser bringt alsdann, wenn man zu kochen fortfährt, früher oder später den Niederschlag hervor, und es giebt einen Concentrationsgrad, wo die Fällung der Beryllerde durch Kochen plötzlich und beinahe vollständig stattfindet. Bei sehr starker Verdünnung muss die Flüssigkeit längere Zeit kochen, bis der Niederschlag erfolgt. Lässt man die Flüssigkeit, aus der sich durch Kochen die Beryllerde abgesondert hat, erkalten und ist die Menge des Niederschlags nicht gar zu gering, so löst sich nur höchst wenig davon wieder auf; hatten sich aber nur einige Flöckchen von Beryllerde präcipitirt, so verschwinden sie beim Erkalten und kommen beim jedesmaligen Erhitzen wieder zum Vorschein.

Filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, zeigt sich der Niederschlag frei von Kali und nun nicht mehr unlöslich in kalter Aetzlauge, sondern eben so leichtlöslich als das durch Ammoniak gefällte Beryllerdehydrat. Hieraus lässt sich schliessen, dass die paradoxe Fällung der Beryllerde durch eine in der Kochhitze sich erzeugende schwerlösliche Verbindung von Beryllerde und Kali bewirkt wird, und dass diese Verbindung nur in kalihaltiger Flüssigkeit zu bestehen vermag, in reinem Wasser aber das Kali verliert und zu Beryllerde wird. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Salmiakauflösung eine geringe Quantität Beryllerde gefällt, die nur wenige Procente von der Gesammtmenge der angewandten Erde betragen mochte. — Bemerkenswerth ist die hierin Statt findende *Analogie* zwischen Beryllerde und Chromoxyd.

Vom Beryllerdehydrat ist die geglühte Beryllerde sehr verschieden in ihrem Verhalten zu Alkalien. Sie löst sich weder in kalter noch in kochender Aetzkalilauge; eben so unlöslich ist sie in einer kochenden concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron. Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im verschlossenen Gefäss mit etwas geglühter Beryllerde, und zwar unter häufigem Umschütteln, 4 Monate lang zusammengelassen, nahm nur sehr wenig davon auf. Mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, entwickelt die Beryllerde Kohlensäure, doch eine so geringe Menge, dass ihre genaue Bestimmung schwierig ist, zumal da man nur mit kleinen Quantitäten Beryllerde operiren kann. Nach zwei Versuchen scheint dabei eine Verbindung $3\ Be_2\ O_3 + Na\,O$ zu entstehen. Durch Wasser zerlegt sich das Natronglycinat, indem sich der grösste Theil der Beryllerde unlöslich absondert. Die im zweiten Versuch durch Schmelzung erhaltene Masse hinterliess nach völligem Auswaschen mit kochendem Wasser gerade um $\frac{2}{9}$ weniger Beryllerde als die angewandte Menge. Da nun im geschmolzenen Glycinat das Sauerstoffverhältniss wie 1 : 9 ist, so beträgt es in dem durch Wasser aufgelösten Glycinat 1 : 2, übereinstimmend mit einer Verbindung von 2 At. Beryllerde mit 3 At. Natron. Durch die Kohlensäure der Luft wird allmälig Beryllerde aus der aufgelösten Natronverbindung gefällt.

In Säuren ist die Beryllerde auch nach dem Glühen vollständig, obwohl nicht sehr leicht löslich. Sehr auffallend ist die grosse Porosität derselben, wenn sie aus dem Hydrat oder Hydrocarbonat durch Glühen erhalten wurde. 1 Gewichtstheil des lockeren aber durch Schütteln etwas zusammengedrängten Pulvers nimmt den Raum von ungefähr 6 Gewichtstheilen Wasser ein; sonach ist das scheinbare specifische Gewicht der Beryllerde etwa 18 Mal kleiner als das wirkliche, das man = 3 gefunden hat, oder mit andern Worten: in 18 Kubikzollen Beryllerdepulver sind nicht weniger als 17 Kubikzoll Luft eingeschlossen. In dem Zustande, wie sie sich aus der Verbindung

mit Natron durch Wasser abscheidet, ist die Beryllerde merklich dichter, scheint sich auch dann in Säuren vorzüglich schwer aufzulösen. (*POGG. Ann. L p.* 183 — 188.)

Ueber das Verhalten der Citronensäure in der Hitze, von G. L. Crasso.

Aus den frühern Untersuchungen von Lassaigne, Baup*, Dahlstroem (Berzelius)** und Robiquet*** lässt sich schliessen, dass die Citronensäure durch Zersetzung in höhern Temperaturen drei verschiedene Säuren liefern könne, von denen eine mit der Aconitsäure übereinkommt, die letzte aber sehr flüchtig ist und dadurch weiterer Zersetzung entgeht. Aus der Abhandlung des Verf. geht hervor, dass die Citronensäure allerdings in der Hitze drei versohiedene Säuren liefert, nämlich zuerst Aconitsäure (Dahlstroem u. Berzelius, Baupps *acide citridique*) $C_4 H_2 O_3$ + aq., dann die Itaconsäure (Brenzaconitsäure, Parabrenzcitrons., Lassaigne's Brenzcitrons. z. Th., Baupps *acide citricique*) $C_5 H_4 O_3$ + aq., endlich die Citraconsäure (Robiquets Brenzcitronsäure, Lassaigne's Brenzcitronsäure z. Th., Baupps *acide citribique*), der vorigen isomerisch. Letztere beide Säuren scheinen zweibasisch, die erste dreibasisch zu sein. Uebrigens tritt selbst die Aconitsäure — die eigentliche Brenzcitronsäure — nicht eher auf, als bis sich auch Aceton und Kohlenoxyd entwickeln. Die beiden andern Säuren sind nicht unmittelbare Produkte der Citronsäure, sondern der Aconitsäure.

Der Verf. wendete zu jedesmaliger Destillation nur 70 — 80 Gramm. krystall. Citronensäure an und arbeitete über der Weingeistlampe in einer mit dem Liebig'schen Kühlapparate verbundenen, zur Hälfte angefüllten Retorte. Jede Destillation dauerte nicht über 10 Minuten. Die Säure schmilzt erst, geräth dann in Aufwallen und entwickelt reines Wasser. Darauf erschienen weisse, geistig-saure und erstickend riechende, brennbare Nebel, welche offenbar Aceton und Kohlenoxyd enthalten. Unterbricht man alsbald die Operation, löst den Rückstand in Wasser und bringt ihn zur Krystallisation, so erhält man, wie auch die Analyse (37,94 C, 4,13 H, 57,93 O) bestätigte, reine unveränderte Citronsäure nebst einer kleinen, der stattgefundenen Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd proportionalen, Menge von unkrystallisirbarer Mutterlauge. — Erhitzt man weiter, so nehmen die weis-

---

* Cf. Centralbl. 1836. 431. 1839. 232.

** Cf. Centralbl. 1837. 565. Liebig Centralbl. 1838. 528.

*** Cf. Centralbl. 1837. 564. 1839. 295.

sen Nebel ab, die Produkte sind nicht mehr entzündlich und die Vorlage enthält eine saure, farblose, acetonreiche Flüssigkeit. So wie die weissen Nebel ganz aufhören, erscheinen ölige Streifen im Retortenhalse als Zeichen eines neuen Produkts. Unterbricht man jetzt und löst den gelben Rückstand in Wasser, so giebt derselbe selbst bei 0° keine Krystalle; dampft man zur Krystallhaut ab, lässt erkalten und übergiesst die erstarrte Masse mit Aether, so bleibt nur wenig unveränderte Citronsäure ungelöst, der Aether hinterlässt aber beim Verdunsten eine warzig- oder körnig-krystallinische Säure, die Aconitsäure. Da Citronens. bei Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas keinen Aether bildet, so kann man die Aconitsäure dadurch reinigen, dass man sie in fünf Theilen absol. Alkohol löst und die Lösung durch Salzsäuregas ätherificirt. Der Aconitsäureäther wird dann durch alkoholische Kalilösung zersetzt, das aconits. Kali durch essigs. Blei zersetzt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die durch Abdampfen des Filtrats erhaltene blättrig-krystallinische Säure durch Wiederauflösen in Aether und langsames Verdunsten farblos und warzig-krystallinisch (ohne bestimmt erkennbare Krystallform) erhalten.

Diese Säure bestand aus:

C	41,58	41,53	4	=	305,74	41,84
H	3,83	3,80	4	=	24,95	3,41
O	54,59	54,67	4	=	400,00	54,75
	100,00	100,00			730,69	100,00

Das Silbersalz ist weiss, nicht ganz in W. unlöslich, verbrennt beim Erhitzen, indem es blumenkohlartig auswächst, unter schwacher Verpuffung; bei 100° getrocknet enthält es:

C	14,71	4	=	305,74	14,76
H	0,69	2	=	12,48	0,60
O	15,39	3	=	300,00	14,51
AgO	69,21	1	=	1451,61	70,13
	100,00			2069,83	100,00

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist also = 645,18. $C_4\ H_2\ O_3$ verlangt 618,11. — Aconits. Baryt ist gallertartig, nach dem Trocknen amorph, nicht blättrig-krystallinisch, wie Buchner j. angiebt.* Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz krystallisiren nicht deutlich, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. — Aconitsäure-Aether, dessen Darstellung oben angegeben, ist farblos, von gewürzhaftem Geruche, sehr bitterm Geschmacke, einem spec. Gew. = 1,074 bei + 14°; er kocht bei 236° und zersetzt

* Centralbl. 1838. 440.

sich bei höherer Temperatur fast ganz in weisse entweichende Nebel und einen schwarzen, fettigen Rückstand. Er besteht aus:

C	55,34	8	=	611,48	56,29
H	7,33	12	=	74,87	6,89
O	37,33	4	=	400,00	36,82
	100,00			1086,35	100,00

Die freie, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Aconits. zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, entwickelt Brenzaconitsäure und empyreumatisches Oel und hinterlässt eine schwarze, pechige, später ganz verkohlende Masse.

Itaconsäure (Brenzaconitsäure). Man erhält diese Säure am bequemsten durch Erhitzung der vorigen in einer Retorte bis zur Entwicklung gelber Dämpfe, wobei man die Flamme nur auf den Retortenboden wirken lässt. Diese Säure ist es ferner, welche sich in öligen Streifen zeigt, nachdem die zweite Periode der Destillation der Citronsäure begonnen hat. Neben ihr erscheinen Kohlens. und etwas Wasser. Sie condensirt sich zu einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Masse. Während die Itacons. übergeht, wallt der Rückstand nicht mehr auf, sondern siedet mehr schaumig und wird immer schwärzer. Sobald sich gelbe Dämpfe eines empyreum. Oeles zu zeigen beginnen, bricht man ab. Der voluminöse, schwarze, pechartige Rückstand verkohlt bei weiterer Erhitzung ganz. — Die rohe Itacons. erscheint wie gesagt zuerst als ölige, schwere, sich mit Wasser nicht mischende, aber darin etwas auflösliche und demselben sauren Geschmack ertheilende Flüssigkeit. Bei sehr langsamem Erkalten bilden sich in ihr spiessige Krystalle und das Uebrige erstarrt dann nicht mehr. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier auf einer warmen Platte und Behandeln mit in Weingeist getränktem Filtrirpapier reinigt man die Krystalle von Oel. Durch schnelles Erkalten erstarrt die ölige Säure ganz und man erhält sie dann durch Auflösen in ihrem 6fachen Vol. Wasser und langsames Verdunsten ziemlich rein; farblos durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether. Die Säure krystallisirt aus Wasser in der von Baupp für die Citricicsäure angegebenen Form. Die Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser. Sie bestehen aus:

C	46,86	46,580	5	=	382,17	46,62
H	4,67	4,676	6	=	37,43	4,56
O	48,47	48,744	4	=	400,00	48,82
	100,00	100,000			819,60	100,00

was ganz mit Baupps Analyse des *acide citricique* übereinstimmt. Ueber die Eigenschaften der Säure vergleiche man Baupps Angaben über Citricic-

säure.* Beim Erhitzen bis zum Siedepunkte geht sie in die isomerische flüchtige Citraconsäure über, daher auch die früher untersuchten flüchtigen Brenzcitronsäuren meist ein Gemenge beider Säuren waren. — Von den Salzen sind folgende untersucht worden: Das saure Kalisalz ist leicht löslich, in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirbar, welche bei 100° 7,08 p. c. (1 Atom) Wasser verlieren. Das trockne Salz enthält 28,06 p. c. Kali (Atomgew. des Salzes 2101,99), ist also $= 2\ C_5\ H_4\ O_3 + KO,\ H_2O$. — Das neutrale Barytsalz krystallisirt in langen, zarten, sternförmig angehäuften Fäden, bläht sich beim Erhitzen etwas auf, verliert bei 100° kein Wasser, enthält 54,92 p. c. Baryt (Atomgewicht des Salzes 1742,40), ist also $= C_5\ H_4\ O_3\ BaO + aq$. Das saure Barytsalz bildet nur krystallinische Krusten. — Beide Kalksalze krystallisiren nicht deutlich. — Das neutrale Strontiansalz ist dem Barytsalz ganz ähnlich; es enthält 45,69 p. c. Stonrtian. — Salpeters. Silber fällt freie Itacons. nicht, aber itacons. Ammoniak. Das itacons. Silber ist ein weisses, in W. fast unlösliches, in der Hitze verpuffendes und wurmförmig auswachsendes Pulver. Es besteht aus:

C	17,564	5 =	382,175	17,657
H	1,225	4 =	24,959	1,154
O	15,292	3 =	300,000	14,057
A O	65,919	1 =	1451,610	67,132
	100,000		2158,744	100,000

Die wasserfreie Säure ist also $= C_5\ H_4\ O_3$ und ihr Atomgewicht 717,12 (Versuch 750,58). — Der itaconsaure Aether ist schon von Malaguti als Brenzcitronäther dargestellt worden. Der Verf. fand ihn farblos, von gewürzhaftem Geruche und bitterem Geschmacke, einem spec. Gew. = 1,05 bei + 15°; bei 227° kochend, in höherer Temperatur z. Th. zersetzbar. Er bestand aus:

C	57,46	9 =	687,915	58,58
H	7,53	14 =	87,356	7,43
O	34,01	4 =	400,000	34,09
	100,00		1174,271	100,00

Citraconsäure. Diese Säure ist identisch mit der Citribicsäure Baupps und der von Robiquet beschriebenen öligen wasserfreien Brenzs., von welcher R. sagt, dass sie bei 130° überdestillire und etwas *ac. citricique* (Itaconsäure) zurücklasse, mit der sie vermengt war. — Die ölige Itacons., wie sie bei Destillation der Citrons. erhalten wird, giebt, für sich destillirt, Wasser und Citraconsäure, letztere als ölige, nicht erstarrende untere Schicht des Destillats. Durch nochmalige Destillation erhält man sie wasserfrei.

---

* Centralbl. 1836. 430.

Dabei steigt der Siedepunkt fortwährend, indem erst Wasser, dann bei 200° ein milchiges Destillat und bei 212° wieder ein klares, die wasserfreie Säure, erscheint. Letztere fängt man nun in einer besondern, ganz trocknen Vorlage auf. — Ganz dieselbe Säure erhält man, wenn man die unkrystallisirbare, von der Itaconsäure zurückbleibende Mutterlauge mit essigs. Blei fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Säure bildet eine farb- und geruchlose, ätzend sauer und herbe schmeckende, leichtflüssige, in W. zu Boden sinkende und damit nicht mischbare, aber bei längerer Berührung darin in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit von einem spec. Gew. = 1,247 bei + 14°. Sie beginnt bei 90° zu verdampfen, kocht aber erst bei 212°; weiter hinauf lässt sie einen kohligen Rückstand. — An feuchter Luft zieht sie Wasser an, erstarrt damit erst krystallinisch und zerfliesst dann wieder völlig. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen bei nicht über 50° erhält man das krystallisirte Hydrat der Säure in vierseitigen, bei 80° schmelzenden, wenige Grade darüber völlig verdampfenden Säulen, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen, beim Erhitzen in der Retorte erst Wasser und dann ölige wasserfreie Säure geben. — Die wasserfreie Säure besteht aus:

C	54,24	5 =	382,17	54,12
H	3,67	4 =	24,95	3,53
O	42,09	3 =	300,00	42,35
	100,00		707,12	100,00

Das krystallisirte Hydrat aber aus:

C	46,24	5 =	382,17	46,62
H	4,60	6 =	37,43	4,56
O	49,16	4 =	400,00	48,82
	100,00		819,60	100,00

Das Silbersalz enthält 66,7 p. c. Silberoxyd, das neutrale Bleisalz 66,6 Bleioxyd, das neutrale Barytsalz 57,21 Baryt; daraus folgen für das Atomgewicht der Säure die Zahlen 724,17 — 699,51 — 715,4.

Citraconsäure-Aether, ganz wie Aconitsäure-Aether dargestellt, kommt in jeder Beziehung mit dem Itaconsäureäther überein, besteht auch aus 57,74 C, 7,51 H, 34,75 O = $C_5 H_4 O_3 + C_4 H_{10} O$.

Wasserfreie Citraconsäure absorbirt trocknes Ammoniakgas unter heftiger Wärmeentwicklung, wobei sie sich erst mit einer lederartigen Haut überzieht, dann aber zu einem gelblichen, zähen, nach dem Erkalten durchscheinenden und glasartigen, zerfliesslichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Körper erstarrt. Dieses wasserfreie citracons. Ammoniak besteht aus:

C	47,23	47,90	10 =	764,28	46,92
H	5,74	5,42	14 =	87,35	5,36
N	11,60	11,60	2 =	177,04	10,88
O	35,43	35,08	6 =	600,00	36,84
	100,00	100,00		1628,67	100,00

also $2\ C_5\ H_4\ O_3 + N_2\ H_6$. — Löst man es in Wasser, so erhält man beim Abdampfen kleine krystallinische Blättchen desselben Salzes, welches auch unter Ammoniakentwicklung krystallisirt, wenn man die mit wässrigem Ammoniak direct neutralisirte Säure abdampft. Dieses Salz besteht aus:

C	41,01	10 =	764,28	39,55
H	6,12	18 =	112,31	5,81
N	9,16	2 =	177,04	9,16
O	43,71	8 =	800,00	45,48
	100,00		1853,63	100,00

also gewöhnliches saures citracons. Ammoniak = $2\ C_5\ H_4\ O_3 + N_2\ H_8\ O + H_2\ O$.

Das neutrale Kalisalz ist leichtlöslich, bildet eine pulverige Masse; das saure Kalisalz krystallisirt in leichtlöslichen Blättchen. Beide Natronsalze sind leichtlöslich, unkrystallisirbar. — Das saure Magnesiasalz ist durchscheinend, strahlig-krystallinisch, leichtlöslich. Das neutrale Kalksalz ist amorph, leichtlöslich. Dagegen krystallisirt das saure Kalksalz in Säulen und Platten des zwei- und eingliedrigen Systems, welche 16,21 p. c. Kalk enthalten, also = $2\ C_5\ H_4\ O_3 + CaO,\ H_2\ O + 3$ aq. sind, bei 100° 6,64 p. c. = 1 Atom, bei 120° 15,54 p. c. = 3 Atome Wasser verlieren, bei 140° sich schwärzen und Säure entwickeln, zuletzt sich zu einer braunen Masse aufblähen. — Das neutrale Barytsalz ist weiss, krystallinisch, in kaltem Wasser schwerlöslich; enthält 42,51 p. c. Baryt = $C_5\ H_4\ O_3 + BaO$. Das saure Salz bildet kleine, weisse, seidenglänzende, warzenförmig gruppirte, bei 100° kein Wasser abgebende Krystallchen, welche 37,01 Baryt enthalten = $2\ C_5\ H_4\ O_3 + BaO,\ H_2\ O$ + aq. — Das neutrale Strontiansalz ist nicht deutlich krystallisirbar, efflorescirt stark. Das saure Salz bildet grosse, farblose, glasglänzende Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, welche im lufttrocknen Zustande 26,1 p. c. Strontian enthalten = $2\ C_5\ H_4\ O_3 + SrO,\ H_2\ O + 3$ aq., bei 100° undurchsichtig und milchweiss werden und 26,19 p. c. (?) an Gewicht verlieren, bei 120° deutlich Säure verlieren, weiterhin sich wie das saure Kalksalz aufblähen. — Das Silbersalz fällt bei Vermischung von salpeters. Silber mit der wässrigen Säure erst nach Ammoniakzusatz als weisse, in kaltem W. schwerlösliche Gallerte nieder. Aus seiner kochendheiss gesättigten Lösung krystallisirt es in langen, zarten, glänzenden Nadeln,

verliert bei 100° nicht an Gewicht und verbrennt mit kleiner Verpuffung. Es besteht aus:

C	16,99	5 =	382,17	17,65
H	1,47	4 =	24,95	1,15
O	14,84	3 =	300,00	13,96
Ag O	66,70	1 =	1451,61	67,24
	100,00		2158,78	100,00

Aus der von diesem Salze abfiltrirten Flüss. schiessen bei langsamem Verdampfen kleine, farblose, diamantglänzende, sechsseitige, unter Umherschleudern von Silber verbrennende Säulchen an, welche bei 100° undurchsichtig werden und 4,2 p. c. = 1 At. Wasser verlieren; sie enthalten 63,02 p. c. Silberoxyd. Die Auflösung dieses Salzes in wässrigem Ammoniak trocknet im Vacuo über Schwefels. zu einer durchsichtigen, zähen, in W. leichtlöslichen Masse ein. — Citracons. Bleioxyd existirt in vier Formen. — In einer mit etwas Ammoniak versetzten wässrigen Citraconsäurelösung erzeugt Bleizucker einen voluminösen N., welcher beim Aufkochen z. Th. wieder gelöst, zum grössten Theile aber in ein unlösliches, krystallinisches Pulver verwandelt wird, welches man kochend abfiltriren und auswaschen muss. Es giebt bei 100° kein Wasser; höher erhitzt schwärzt es sich und verbrennt ruhig. Es enthält 66,6 Bleioxyd = $C_5 H_4 O_3 + PbO$. — Aus dem kochendheissen Filtrate fällt beim Erkalten ein leichtes, voluminöses, in kaltem W. schwerlösliches, nicht krystallinisches Pulver nieder, welches sich vor dem Verbrennen aufbläht und 63,68 p. c. Bleioxyd enthält. Also = $C_5 H_4 O_3 + PbO + aq.$ — Fällt man neutrales citracons. Ammoniak durch neutrales essigs. Blei, so entsteht ein gallertartiger N., der sich in Siedhitze wieder auflöst; bald aber fällt das obige wasserfreie, unlösliche, krystallinische Bleisalz nieder. Trocknet man den gallertartigen N. unmittelbar, so wird er durchsichtig, schwach gelblich, gummiähnlich, verliert bei 100° 9,27 p. c. W., bläht sich vor dem Verbrennen auf und enthält 59,66 p. c. Bleioxyd; also = $C_5 H_4 O_3 + PbO + 2 aq.$ — Bas. essigs. Blei fällt aus citracons. Salzen ein weisses, fast unlösliches, krystallinisches Pulver, welches 79,48 p. c. Bleioxyd enthält = $C_5 H_4 O_3 + 2 PbO$. — Citracons. Zinkoxydul und Quecksilberoxydul sind weisse, in Wasser schwerlösliche Niederschläge. Das neutrale Nickeloxydsalz ist grün, gummiartig, das saure grün, krystallinisch. Das saure Kobaltoxydulsalz ist roth, körnig-krystallinisch. Citracons. Manganoxydul bildet eine undurchsichtige, zähe Masse. Eisenoxydhydrat wird nur sehr langsam von Citraconsäure aufgelöst. (*Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 53 — 84.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von zweifach arseniksaurem Kali, nach K. H. Oenicke. Man bereitet dies Salz bekanntlich durch Verpuffen oder vielmehr durch Glühen gleicher Theile Salpeter und arseniger Säure. Löst man den Rückstand nachher auf, so erhält man beim Abdampfen anfangs schöne Krystalle, späterhin jedoch eine Mutterlauge, welche nichts weiter absetzt. Dies kommt daher, dass beim Glühen bei Weitem nicht alle arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt wird, sondern ein grosser Theil sich vorher verflüchtigt. Der Rückstand enthält deshalb ausser zweifach arseniksaurem Kali auch noch neutrales Salz, welches letztere sehr zerfliesslich ist und daher in der Mutterlauge bleibt. Man kann aber aus dieser Mutterlauge noch eine beträchtliche Quantität des zweifach arseniksauren Salzes erhalten, wenn man Salpetersäure zusetzt. Die letzten Krystallisationen, die fast nur Salpeter sind, kann man beim Glühen einer neuen Menge anwenden. Aus einem Gemisch von 8 Pfund arseniger Säure und 8 Pfund Salpeter erhält man auf diese Art $8\frac{1}{2}$—$9\frac{1}{4}$ Pfd. sauren arseniksauren Kali's. *(Originalmittheilung.)*

Darstellung von wasserfreiem Eisenchlorid, nach K. H. Oenicke. Die Bereitung dieses Salzes, im wasserfreien Zustande, wird in vielen Lehrbüchern in der Art angegeben, dass man ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und Chlornatrium einer Sublimation unterwerfen soll. Verf. konnte auf diese Weise kein Eisenchlorid erhalten; denn schwefelsaures Eisenoxyd, aus Eisenvitriol mit Salpetersäure und Zusatz von Schwefelsäure bereitet, gab, mit Kochsalz gemischt und erhitzt, keine Spur eines Sublimats, selbst bei einer Hitze, wobei der zur Sublimation gebrauchte Kolben schmolz. Dagegen gab ein Gemisch von krystallisirtem Eisenvitriol und Kochsalz beim Erhitzen in einer geräumigen Retorte anfangs Wasser, nachher aber eine nicht unbeträchtliche Menge Eisenchlorid. Sollte vielleicht die gänzliche Abwesenheit von Wasser in dem Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz der Bildung des Chlorids hinderlich gewesen sein? *(Originalmittheilung.)*

Analyse der Faeces eines 6 Tage alten Säuglings, von J. F. Simon. Die Faeces sind breiartig, gelb, riechen stark nach saurer Milch. Mit Wasser angerührt, zeigen sie unter dem Mikroskop eine Menge Fettkügelchen, aber nicht deutlich zu erkennende Epitheliumzellen, dagegen der Hauptmasse nach eine Substanz, die dem geronnenen Eiweiss oder Käsestoff gleicht. Beim Abdampfen schmilzt die ganze Masse in der grossen Menge Fett, welche sie enthält. Aether zieht dieses Fett aus, das fester als Butter ist, aber kein Cholesterin enthält, denn es verseift sich vollkommen. Aus den mit Aether ausgezogenen Faeces zog Alkohol oder verdünnter Alkohol keine extractive Materie, sondern, besonders der mit etwas Schwefelsäure angesäuerte, Gallenfarbstoff. In 100 Th. bestanden die trocknen Faeces aus: Fett 52,00, Gallenfarbstoff, der an Aether eine nicht geringe Menge grüngefärbtes Fett abgiebt 16,00, coagulirtem Käsestoff und Schleim 18,00. *(Arch. der Pharm. XXII. S. 40.)*

Analyse des Mineralwassers von Szczawnica in Gallizien, durch Torosiewicz. Dieses Wasser, welches früher schon

von Sawiczewski und Herbig analysirt worden ist, hat grosse Aehnlichkeit mit dem Selterserwasser, wie man aus folgenden Analysen der drei Quellen sieht:

		Josephsquelle.	Stephansq.	Magdalenenq.
Spec. Gew. bei + 12°		1,00693	1,00673	1,00749
Kohlensäure in 12 Unzen W.		36,16 cub″	34,46 cub″	35,2 cub″
Feste Theile in 12 Unzen W., als:				
Chlorkalium		0,2263 Gran	0,3240 Gran	0,4118 Gran
Chlornatrium		16,6406 „	14,1420 „	18,1640 „
Schwefels.	Natron	0,8559 „	— „	0,0560 „
Kohlens.	—	13,9341 „	13,6378 „	16,9586 „
—	Kalk	3,4200 „	3,0562 „	2,2916 „
—	Magnesia	1,3379 „	1,2427 „	1,3635 „
—	Eisenoxydul	0,0608 „	0,0912 „	0,1213 „
Kieselerde		0,0716 „	0,6687 „	0,0166 „
Jod		Spuren	Spuren	Spuren
		36,5472 Gr.	32,5626 Gr.	39,3834 Gr.

(*B. R. XXI. S.* 1—23.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Juli 1840. №. 29.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Bermerkungen über die Gewächse, welche einige stinkende Gummiharze zur *Materia medica* liefern, von Prof. J. Lindley.

Es herrscht so viel Ungewissheit über die Mutterpflanzen der stinkenden Gummiharze, indem der Ursprung des *Galbanum* und *Sagapenum* völlig unbekannt, der der *Asa foetida* bestritten ist und der des *Ammoniacums* auf einem noch Bestätigung erwartenden Zeugnisse beruht, dass jede neue Belehrung hierüber von Interesse sein muss. Durch die Güte des Herrn W. F. Strangways ist Herr Lindley in den Besitz einiger von Sir John Mc. Niell in Persien gesammelter Resultate gelangt, welche bekannt gemacht zu werden verdienen.

Wie Professor Don behauptet, kommt das *Ammoniacum* von *Dorema Ammoniacum* her, da man es der Infloreszenz eines zwischen Ghorian und Khaff gefundenen Exemplars in Menge anhängend gefunden hat. Unbezweifelt wird es von der Pflanze ausgeschieden und die Identität der Substanz mit *Gummi Ammoniacum* ist von Herrn Pereira nachgewiesen worden. Jedoch verdient bemerkt zu werden, dass einem Kuchen Ammoniakgummi aus der Nachbarschaft von Ghorian wohl zahlreiche Früchte einer Ferula beigemengt waren, aber keine einzige des Dorema.

Der Widerspruch in den Angaben von Pallas und Kaempfer über die Abstammung der *Asa foetida* ist noch nicht gehoben und Sir J. Mc. Niell's Sammlung bestätigt keine von beiden. Drei Proben der Frucht von

Asa foetida wurden eingesandt, und keine derselben entspricht weder der *Ferula persica* noch der *Ferula asa foetida*. Eine dieser Proben kommt wohl der Frucht der ersteren Pflanze nahe und gleicht ihr in der Dicke und dem fast gänzlichen Mangel des dünnen Rands, ist aber breiter und grösser. Die beiden andern Proben sind ebenso unter sich, als von dem verschieden, was früher aus Persien als Frucht der wahren *F. asa foetida* gesandt und von Herrn Lindley in der *Flora Medica No.* 97 als solche beschrieben worden ist. Sie gleichen mehr der *Ferula Hooshee*, *No.* 100 desselben Werks, sind aber grösser und zeigen mehr erhabene und wellenförmige Rückenstriemen. Hieraus würde gefolgert werden können, dass der Stinkasand von verschiedenen in Persien wildwachsenden Arten der Gattung Ferula ohne genauere Unterscheidung gesammelt werde und er nicht das Produkt irgend einer besonderen Art sei.

Was man für Frucht des Galbanum hielt, ist von Professor Don nach Exemplaren beschrieben worden, welche man in den Stücken der eingeführten Drogue fand. Es fehlt jedoch der Beweis, dass die Drogue und die Frucht einer und derselben Pflanze angehörten. Professor Lindley glaubt vielmehr jetzt nachweisen zu können, dass zwischen beiden keine Verbindung stattfand. Sir Mc Niell sandte Exemplare einer Pflanze ein, welche als eine zweite Sorte von *Ammoniacum* bezeichnet war. Sie wurde am 27. Juni 1838 bei Durrood gesammelt. An den Zweigen derselben hängen Stücke eines blassgelben, wachsartigen Gummiharzes, welche Herr Lindley für *Galbanum* hielt und über welche Hr. Pereira, der sie untersuchte, Folgendes bemerkt: „Es ist dies keine *Asa foetida*, kein *Ammoniacum*, noch stimmt es mit *Galbanum* oder *Sagapenum* überein, wie es in den Droguenhandlungen oder in meiner Sammlung vorhanden ist. Diese beiden Substanzen ändern jedoch in ihren Kennzeichen etwas ab und ich kann deshalb die Identität der Probe mit einigen Exemplaren beider Droguen nicht ableugnen. Jedoch kommt es unter den vier genannten stinkenden Gummiharzen ohne Zweifel dem *Galbanum* am nächsten."

Hieraus erhellt, dass die fragliche Art, wenn auch nicht die Mutterpflanze des Galbanum selbst, doch dieser sehr verwandt sei. Die Frucht derselben hat nun aber mit dem, was Professor Don *Galbanum* nennt, keine Aehnlichkeit, und die Pflanze ist in der That neu für die Wissenschaft. Anfangs hielt Professor Lindley sie für eine neue Art von Opopanax, da er die Frucht noch unentwickelt glaubte und sie hierin allerdings den jungen Früchten des Opopanax, bald nach dem Abfallen der Blüthentheile, nicht wenig gleicht. Allein da sich in derselben ein festgewordener Eiweisskörper fand, liess sich an dem ziemlich vollkommenen Zustande der Frucht nicht mehr zweifeln. Die Pflanze steht übrigens nicht in der Nähe von Ferula

und Opopanax, sondern muss vielmehr nicht weit entfernt von Smyrnium ihren Platz finden; jedoch ist sie von allen dort befindlichen Gattungen wesentlich durch Oberfläche und Saftstriemen der Frucht verschieden. Sie mag folgende Namen und Kennzeichen führen:

Opöidia.

Flores polygami. Calyx obsoletus, 5-dentatus, aequalis. Petala ovata, acuminata, acumine inflexo. Fructus teres, ovalis. Mericarpia jugis 3 primariis angulos obscuros referentibus: valleculis planis. Vittae jugorum primariorum solitariae minutae, secundariorum maximae solitariae, commissurales duae maximae duaeque obsoletae. Semen involutum. — Herba erecta, minute scabra. Folia lata bipinnata. Umbellae terminales et laterales compositae. Involucrum universale subnullum, partiale polyphyllum. Flores pallide flavi.

Opöidia galbanifera. Hab. in Persiae provincia Khorasan prope Durrood.

Folia bipinnata, bijuga, petiolo glabro, caeterum scabriuscula; foliolis oblongis, obtusis, serrulatis, decurrentibus, opopanacis facie. Caulis elatus, robustus, glaber; umbellis quibusdam sessilibus in axilla ramorum, quibusdam terminalibus pednnculatis; radii umbellarum umbellulis 3-plo longiores. Involucrum universale nullum, aut parcum, foliolis ovatis membranaceo-marginatis; partiale polyphyllum, conforme. Umbellulae patulae, pedicellis fructu duplo longioribus. Petala albida, ovata, parva, acumine lineari acuto inflexo. Discus masculus clypeatus, decagonus, fere astylus. Fructus juniores teretes, ovales, basi paullo angustuli, juga primaria anguli tantum obsoleti, quorum lateralia marginantia, valleculis planis. Albumen intus sulcatum, dorso alte exaratum ad vittas 4 maximas recipiendas; vittae sub jugis minimae in medio pericarpii; commissurales duae maximae ante sulcum albuminis, duae minimae in medio inter axin et marginem. (Botanical register, August 1839. append. p. 64—66.)

Ueber die Einwirkung von Kalium (und Natrium) auf Essigäther, Benzoëäther, Ameisenäther und Kleeäther, von Loewig und Weidmann,

Essigäther wird äusserst lebhaft von Kalium zersetzt, so dass man anfangs die Einwirkung mässigen muss; zu Ende ist im Gegentheil Nachhülfe durch Erwärmung nöthig. Ohne Entwicklung eines permanenten Gases scheidet sich erst ein flockiges, leicht gelblich oder braun werdendes Salz ab,

später erstarrt beim Erkalten das Ganze krystallinisch. Die Salzmasse löst sich mit brauner Farbe in W. auf, während sich eine ätherische Flüss. oben abscheidet, die nach der Rectification über Chlorcalcium aus 54,63 C, 9,10 H, 36,27 O besteht, also unzersetzter Essigäther ist. — Die wässrige Salzlösung giebt bei Destillation im Wasserbade eine geistige, mit Weingeist mischbare Flüssigkeit, welche wie oben entwässert und rectificirt 53,41 C, 10,03 H, 36,56 O enthielt, also ein Gemenge von Essigäther und Weingeist war, wie auch dadurch bewiesen wurde, dass man, als bei einem zweiten Versuche die mit Kalium behandelte Masse sogleich bis zu Entfernung alles Essigäthers destillirt und dann erst mit Wasser vermischt wurde, nun bei Destillation der wässrigen Flüss. nur Alkohol erhielt (52,77 C, 12,65 H, 34,58 O). — Die vom Essigäther und Weingeist getrennte Lösung war alkalisch; man neutralisirte sie und brachte eine Probe mit Sauerstoffgas in Berührung, welcher stark absorbirt wurde; eine zweite Probe bewirkte bei Erwärmung mit salpeters. Silber sogleich eine Reduction. Eine dritte Portion wurde mit Schwefelsäure übersättigt, wobei unter Entfärbung einige gelbe Flocken niederfielen, dann bei Abhaltung der Luft destillirt. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf, liess aber bei der gelindesten Erwärmung wieder Silber fallen, die Lösung enthielt dann essigs. Silberoxyd, welches neue Mengen von Silberoxyd nicht mehr reducirte. — Das durch Sättigung des sauren Destillats mit kohlens. Baryt und Abdampfen an der Luft dargestellte Barytsalz war gelblich, schwer krystallisirbar, liess sich durch Weingeist entfärben. Es war essigsaurer Baryt, denn es enthielt 18,32 C, 2,77 H, 18,60 O, 60,31 BaO. — Als vom schwefelsauren Kali durch wiederholten Wasserzusatz alle flüchtige Säure abdestillirt war, enthielt der Rückstand nur noch schwefels. Kali und die in Weingeit lösliche braune Kaliverbindung des durch Säuren abscheidbaren Harzes.

Im Wesentlichen entstehen also bei Zersetzung des Essigäthers durch Kalium nur Weingeist und ein Oxyd des Acetyls, welches weniger Sauerstoff enthält, als Essigsäure. Selbst der Weingeist wird nur nach Behandlung mit Wasser erhalten, daher sich ursprünglich jedenfalls Aetherkali bildet. Daher wirkt Kalium auf Essigäther ganz wie auf Weingeist; wie in Letzterem nur das Hydratwasser, so zersetzt es hier nur die Essigsäure und oxydirt sich auf deren Kosten. — Jene Oxydationsstufe des Acetyls ist entweder unteracetylige oder acetylige Säure (gegen letztere scheint jedoch die stark alkalische Reaction der Lösung zu sprechen), was sich direct nicht wohl entscheiden lässt. Acetyloxyd ist sie nicht, da durch Wasserzusatz kein Aldehyd entsteht, auch kein Aldehydammoniak erhalten wird, wenn man die mit Kalium behandelte Masse sogleich mit Schwefelsäure übersättigt, destillirt, das Destillat mit Aether vermischt und mit Ammoniak sättigt.

Benzoëäther. Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoëäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70 bis 80°; bei 100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des Natriums beginnt, färbt sich der Aether an den Stellen, wo sich das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach und nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältniss, als die Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, und sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz fest. Aus diesem Grunde entgeht ein grosser Theil des Benzoëäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwicklung wird auch hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium behandelten Benzoëäther auf 100° und auch darüber erhitzen, ohne dass etwas Flüchtiges abgeschieden wird. Man zog daher die Masse mit wasserfreiem Aether aus. Dabei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe wurde so lange mit wasserfreiem Aether ausgelaugt, bis sie vollkommen weiss erschien.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; der Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Wasser, mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohliger Rückstand, welcher nach und nach vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die obige Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zugleich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welches eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weingeistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine klare braune Lösung erhalten, ohne dass sich etwas abschied. Der Weingeist wurde verdunstet, und die weingeistige Lösung mit Salzäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher braungefärbter Niederschlag, welcher grösstentheils aus Benzoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure abgeschieden, welche die Verf. unterbenzoylige Säure nennen wollen. Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurde der Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in welchem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollständig in Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei der Destillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine grosse Menge Benzoësäure erhalten wurde. Da möglicherweise der Weingeist, welcher erhalten wurde, von Aether herrühren konnte, welcher von der Salzmasse gebunden worden

war, so wurde eine neue Menge Benzoëäther durch Natrium zersetzt, und die zersetzte Masse, ohne vorherige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch wurde auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Die Säure, welche auf die oben angegebene Weise aus dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt in ihrem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe und gleicht ganz einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die Consistenz von dickem Terpentin; auf dem Wasserbade schmilzt sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben Flüss. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lackmus. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säuren wieder unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüchtig, und zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise, wie die Harze. Die Analyse der Säure ergab:

C	76,67	14	76,73
H	5,60	12	5,36
O	17,73	$2\frac{1}{2}$	17,91
	100,00		100,00

Man löste die Säure in reinem Kali, versetzte die Lösung mit Essigsäure bis zu anfangender Abscheidung der Säure und fällte dann mit essigsaurem Bleioxyd. Der bei 100° getrocknete Niederschlag bestand aus:

C	39,13	14	40,00
H	2,93	10	2,33
O	5,04	$1\frac{1}{2}$	4,93
PbO	52,90	1	52,74
	100,00		100,00

Die unterbenzoylige Säure würde also $= C_{14} H_{10} O_{1\frac{1}{2}} +$ aq. sein. — Ihre alkalischen Salze sind mit gelbbrauner Farbe in Wasser löslich, die andern schwer oder gar nicht. Die durch Salpetersäure neutralisirte Auflösg. der Säure in Kali wird von Baryt- und Kalksalzen gelblichweiss, von Thonerdesalzen weiss, von Eisenoxydsalzen gelbbraun, von Silbersalzen rostgelb, von Sublimat und salpeters. Quecksilberoxydul weiss gefällt.

Hiernach ist die Einwirkung des Natriums auf den Benzoëäther nur darin von der des Kaliums auf Essigäther verschieden, dass die durch Reduction der Benzoës. entstandene Säure nicht mit dem Natron sich verbindet, sondern beim Aether bleibt. Ungewiss ist, ob sich die unterbenzoylige Säure wieder zu Benzoës. oxydiren lässt. — Im Benzamid kann mit Amid eine Verbindung $C_{14} H_{10} O_2 =$ benzoylige Säure, im Benzimid mit Imid eine Verbindung $C_{14} H_{10} O =$ Benzoyloxyd, verbunden gedacht werden, so dass sich mit Zuziehung der unterbenzoyligen Säure hier eine gleiche Reihe

darstellt, wie bei der Essigs., sobald man C_{14} H_{10} als Benzoyl ansieht. Dass C_{14} H_{10} O_2 nicht das wahre Benzoyl sei, scheint aus der Existenz der unterbenzoyligen Säure hervorzugehen.

Ameisenäther und Natrium. Wenn nicht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zersetzung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur schwach gelblich gefärbtes Salz aus, zugleich aber entwickelt sich Gas, und die Gasblasen erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, sowohl an den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind, wie an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erscheinung ist ganz die gleiche wie die, welche beobachtet wird, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die Einwirkung aber rasch von Statten, so ist das Salz, welches sich abscheidet, stark gefärbt.

Das Gas ist vollkommen farblos und brennt, angezündet, mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber mit Kali in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste Volumsveränderung statt. 50 C. C. Gas wurden über Quecksilber mit 35 C. C. Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken im Eudiometer entzündet. Man erhielt 50 C. C. Kohlensäure. Das Gas war also Kohlenoxyd.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohne vorherige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüssigkeit erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

		Ameisenäther berechnet.
C	50,29	49,130
H	9,39	8,023
O	40,32	42,847
	100,00	100,000

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, und weniger Sauerstoff als der Ameisenäther. Es wurde eine neue Quantität Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die Zersetzung so lange fortgeführt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Der Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun erhaltene Destillat war fast reiner Weingeist. Hieraus geht also hervor, dass die zuerst untersuchte ätherische Flüss. ein Gemenge von Ameisenäther und Weingeist war. Nach der Zersetzung mit Natrium findet sich demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was beim Essigäther und Benzoeäther nicht der Fall ist; denn der Weingeist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien erst nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit der Bildung des Weingeists die Bildung des Kohlenoxyds im Zusammenhange, und es ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung des

Natriums ein Theil Ameisenäther, gleichsam durch katalytischen Einfluss, für sich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Aether; in dem Moment der Freiwerdung verbindet sich das Wasser mit dem Aether zu Weingeist, während das Kohlenoxydgas entweicht. Hierfür spricht auch die schon oben berührte Eigenthümlichkeit in der Gasentwicklung.

Nachdem der Weingeist vollständig durch Destillation entfernt worden, wurde der Rückstand in Wasser gelöst und ebenfalls destillirt. Dabei wurde wieder Weingeist in grosser Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurückblieb, war alkalisch und nur schwach braun gefärbt. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure übersättigt. Es fielen einige wenige Flocken einer sauren Substanz zu Boden, während sich die Flüssigkeit entfärbte. Diese harzige Substanz kam mit der überein, welche auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalten wird, und ist jedenfalls ein unbedeutendes Nebenprodukt, wie schon die geringe Menge zeigt, in der es gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es wurde ein saures Destillat erhalten, welches mit der Ameisensäure in den meisten Verhältnissen übereinkam. Das saure Destillat wurde mit kohlens. Baryt gesättigt und ein Barytsalz erhalten, welches, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate gab:

C	12,84	8	13,80
H	1,39	8	1,12
O	21,11	9	20,32
BaO	64,66	3	64,76
	100,00		100,00

Sauerstoff absorbirt die durch Natrium erhaltene Masse so gut wie gar nicht.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung entspricht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und die Verf. sind überzeugt, dass das Barytsalz ein gemengtes Salz war und Ameisensäure enthielt, welche durch Einwirkung des Natrons aus unzersetztem Ameisenäther abgeschieden wurde.

Kleeäther. Bekanntlich entsteht bei Einwirkung von Natrium (oder Kalium) auf Kleeäther Kohlensäureäther; die Erscheinungen dabei sind bekannt. Geht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Temperatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelnden Kohlenoxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther und Kleeäther. Dies zeigt, dass der Kohlensäureäther gleich bei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird. Ist die Einwirkung beendigt, so lässt sich sämmtlicher Kohlensäureäther abdestilliren.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung

besass eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Destillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende Menge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; dadurch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung der Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen Niederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Silberoxyd sogleich reducirte. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und durch Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge eines Salzes erhalten, welches 67,5 p. c. Baryt enthält. Es war ameisensaurer Baryt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, schied sich aus dem Rückstande eine neue Quantität des schwarzen Pulvers aus, dessen Menge noch zunahm, als derselbe längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wurde.

Das abgeschiedene schwarze Pulver wurde längere Zeit mit Wasser behandelt. Dasselbe nahm eine schwach braune Farbe an, und enthielt in geringer Menge denselben Stoff aufgelöst, welcher auch nach der Fällung mit Schwefelsäure aufgelöst geblieben war. Nachdem Wasser nichts mehr aufnahm, wurde der getrocknete Rückstand mit Aether behandelt. Auch dieser zog nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes aus. Der in Aether unlösliche Theil löste sich bis auf Spuren vollständig in Weingeist mit schwarzer Farbe auf. Die Spuren, welche der Weingeist ungelöst zurückliess, lösten sich in Ammoniak mit brauner Farbe. Neben Kohlensäureäther, Weingeist und Ameisensäure war also dieser braune Stoff ein Hauptprodukt der Zersetzung.

Um die Natur dieser Substanz genauer kennen zu lernen, wurde eine andere Menge des mit Natrium zersetzten Kleeäthers nach Entfernung des Kohlensäureäthers in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein starker brauner Niederschlag. Die von demselben getrennte Flüssigkeit war nun ganz schwach gelb gefärbt; sie enthielt essigsaures und ameisensaures Natron und Bleioxyd, deren braune Färbung von Spuren des braunen, fast ganz unlöslichen Niederschlags herrührte. Das unlösliche Bleisalz wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, wurde das letztere mit Weingeist und Aether abwechselnd behandelt; es wurde jedoch nur ein wenig Schwefel gelöst. Die von dem Schwefelblei getrennte wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt. Wurde dieselbe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so färbte sie sich nach und nach braun, während ein schwarzes Pulver zu Boden fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausscheidung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wässrige Lösung in flachen Gefässen bei

Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wässrige Lösung eines Pflanzenextracts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein grosser Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weissen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie besassen einen sehr starken sauren Geschmack, und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Masstheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach Kleesäure.

Die erhaltene dunkel gefärbte wässrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure nennen die Verf. diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lackmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil, und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, dass bei Behandlung des nigrinsauren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Produkt dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche, und dann erst in die in Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure über.

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure sind in verdünnten Lösungen braun, und in concentrirten dunkelschwarz; beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirbare Massen zurück. Die übrigen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich und besitzen eine braune oder schwarze Farbe. Die Auflösung des Ammoniaksalzes, welches durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten worden war, gab mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen glänzend werdenden Niederschlag. Dieser wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Analyse folgende Resultate:

C	31,59	14	32,93
H	3,03	14	2,69
O	22,66	7	21,53
PbO	42,72	1	42,85
	100,00		100,00

Aus der ganzen Untersuchung ergiebt sich, dass die Zersetzung, welche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berührung mit Wasser, durch Annahme desselben, Weingeist bildet, eben so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon nach der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen sein, sondern sie müssen *sich erst bilden*, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war noch nöthig zu wissen, welche Produkte durch Einwirkung des Natriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwirkung ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; beim Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und es bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche aus Aetherkali und kohlensaurem Kali besteht. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Die Verf. erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: Auf 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den 2 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff (Kohlensuboxyd).

Der gebildete Kohlensäureäther wird aber durch einen anderen Theil Natrium theilweis weiter zersetzt, und zerfällt auf die angegebene Art in Kohlenoxyd und Aethernatron. Das Natron, welches entsteht, bleibt zum Theil mit dem Kohlensuboxyd verbunden, zum Theil zersetzt es einen andern Theil Kleeäther, und bildet kleesaures Natron und Aethernatron. Kommt nun die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, so zerfällt das Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Natron verbindet sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Wassers, und bildet ameisensaures und nigrinsaures Natron. *(POGG. Annal. L. p. 95 — 125.)*

Ueber Benzoin, Benzil und einige neue Zersetzungsprodukte des Bittermandelöls, von N. Zinin.

Der Verf. hat beobachtet, dass die Benzoinbildung sehr mit dem Blausäuregehalt des Bittermandelöls zusammenhängt. Blausäurehaltiges Bittermandelöl erstarrt mit gleichen Vol. frisch bereiteter geistiger Kalilösung zu einer festen gelben, krystallinischen Masse von Benzoin, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist von dem beigemengten harzigen Stoffe reinigen lässt. Reiner Benzoylwasserstoff giebt mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium eben so leicht fast farbloses Benzoin. — Die Tauglichkeit des Bittermandelöls zur Benzoindarstellung hängt von seiner Frische und seinem Blausäuregehalt ab und lässt sich leicht durch eine Probe ermitteln. Erstarrt das Oel mit geistiger Kalilauge bald und deutlich krystallinisch, so erhält man ein durch einen andern — weiterhin zu beschreibenden — Stoff verunreinigtes Benzoin in geringerer Menge, und man thut dann wohl, das Bittermandelöl vor der Benzoindarstellung in reinen Benzoylwasserstoff zu verwandeln und diesen mit Cyankalium zu behandeln. — Man erhält das Benzoin rein und schneeweiss, wenn man es in siedendem Wasser löst, die Lösung filtrirt und den krystallinischen Absatz aus Weingeist umkrystallisirt.

Trocknes Benzoin wird durch Chlorgas nach Laurent in Benzil verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man es mit seinem doppelten Gewichte conc. farbloser Salpetersäure gelinde erwärmt. Das Benzil sondert sich als klares gelbes Oel oben ab, welches mit Salpetersäure ohne Veränderung gekocht werden kann. Es löst sich leicht in Aether; aus der Lösung schiessen bei freiwilliger Verdunstung lange sechsseitige Säulen an. — Gelb gefärbtes, mit Weingeist befeuchtetes Benzoin wird durch verdünnte Salpeters. nur entfärbt, nicht verändert.

Versetzt man Benzoylwasserstoff mit $\frac{1}{4}$ seines Vol. fast wasserfreier Blausäure, giesst das Gemenge zu einem gleichen Vol. alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Th. Weingeist verdünnt ist, schüttelt um, erwärmt etwas und lässt ruhig stehen, so scheidet sich derselbe käseartige weisse Körper ab, welcher bei der Benzoinbereitung aus sehr blausäurereichem Bittermandelöl entsteht. Der Körper wird abgeschieden, mit Wasser ausgekocht und durch Wiederauflösen in Weingeist gereinigt. Er ist dann weiss oder grünlichweiss, leicht, locker, abfärbend, in W. gar nicht, in Weingeist und Aether schwer, in Kalilauge und Salzsäure gar nicht, in Schwefelsäure unverändert mit smaragdgrüner, bald roth werdender Farbe, in Salpetersäure nur unter Zersetzung löslich. In der Wärme schmilzt er, wird braun und verflüchtigt sich unter Kohlenabsatz. Er ist dem Benzimid Laurents ähnlich, besteht aber aus:

C	78,40	78,28	46	78,22
H	5,09	5,20	36	4,99
N	7,76		4	7,87
O			4	8,92
				100,00

also = 3 Aeq. Benzoylwasserstoff + 2 Aeq. Blausäure, *minus* 2 Aeq. Wasser.

Auf Benzoin wirkt Blausäure nicht ein; aber eine heisse alkoholische Auflösung von Benzil mit einem dem Benzil gleichen Gewichte wasserfreier Blausäure versetzt und der Ruhe überlassen, setzt grosse, weisse, glasglänzende rhombische Tafeln ab, welche in der Wärme schmelzen und sich unter Hinterlassung von Benzil zersetzen, sich in kochendem W. und kochender Salzs. nicht verändern, bei Erwärmung mit Ammoniak oder Salpeters. aber Benzil zurücklassen. Salpeters. Silber fällt aus der geistigen Lösung des Körpers Cyansilber und aus dem Filtrat krystallisirt Benzil. Quecksilberoxyd, mit der geistigen Lösung erhitzt, wird reducirt und es tritt der Geruch des Benzoëäthers auf. Dieser Körper erscheint als eine Verbindung von Benzil mit Blausäure (Cyanwasserstoffbenzil); er besteht aus:

C	72,948	72,983	16	72,93
H	4,576	4,577	12	4,46
N	10,39	—	2	10,55
O	—	—	2	12,06
				100,00

Vermischt man eine heisse conc. geistige Benzilauflösung mit Ammoniak, so entsteht ein weisser, feinkörniger N.; lässt man diesen 10 Stunden lang bei + 70° stehen, wäscht ihn ab und lässt ihn aus Alkohol krystallisiren, so erhält man weisse, glänzende, irisirende, lange, dünne und platte Nadeln oder Blätter, welche in Wasser fast, in wässr. Ammoniak und Kali ganz unlöslich, in geistigem Ammoniak, Kali und Salzsäure aber ohne Veränderung löslich sind. Die alkoholische Lösung wird von Silber- und Bleisalzen nicht gefällt. Der Körper besteht aus:

C	85,49	85,61	42	85,51
H	5,12	5,24	30	4,95
N	4,83	4,44	2	4,69
O	—	—	2	4,85
				100,00

Neben diesem Körper bildet sich stets Benzoëäther und wahrscheinlich auch ein anderer, in Alkohol leicht löslicher, in kleinen Nadeln krystallisirbarer Stoff, welcher bis jetzt noch nicht rein abgeschieden werden konnte, aber in grösserer Menge entsteht, wenn man die weingeistige Benzilauflösung

unter stetem Kochen mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt, bis sie sich milchig trübt.

Behandelt man Benzil mit Schwefelwasserstoff, so entsteht unter reichlichem Schwefelabsatz zwar kein Benzin, aber ein gelbes, dickflüssiges, nach Knoblauch riechendes Oel, welches in grösserer Menge bei Destillation einer weingeistigen Auflösung von Schwefelammonium mit Benzil erhalten wird. (*Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 186 — 192.)

Kleinere Mittheilungen.

Bereitung der alkoholischen Extracte aus frischen Kräutern nach Schmidt. Der Verf. hat aus *herb. Cicutae, Digitalis, Hyoscyami* und *Stramonii* nach folgendem Verfahren schön grüne, narkotisch schmeckende und riechende, nicht schimmelnde, aber sehr hygroskopische und daher nicht wohl pulverisirbare Extracte erhalten. Das frische Kraut wird im steinernen Mörser aufs Beste zerquetscht, dann mit dem dreifachen Quantum (dem Gewichte nach) Alkohol von 0,820 kalt digerirt, die gesättigt grüne Tinctur abgegossen; der Rückstand wird möglichst stark ausgepresst und noch ein paarmal mit Alkohol bis zur gänzlichen Erschöpfung behandelt; die dritte gewöhnlich schon letzte Digestion wird bei einer dem siedenden Alkohol nahe kommenden Temperatur vorgenommen, sämmtliche Tincturen werden zusammengegossen, filtrirt und der Alkohol davon aus einer zinnernen Blase oder gläsernen Retorte abdestillirt, der Rückstand aber in eine flache zinnerne Abrauchschale gegossen. Das an der Seitenwandung der Destillirblase oder Retorte anhängende Chlorophyll wird unter Anwendung von ein paar Unzen desselben Alkohols abgelöst und dem übrigen zugegossen, worauf man das Extract im Dampfbade unter stetem Umrühren bis zur gehörigen Consistenz abraucht. (*B. R. XXI. S.* 115 — 116.)

Darstellung von doppeltschwefels. Kali. W. Richter hat die Methode der *Ph. Bor.* folgendermassen abgeändert: Man nehme 4 Th. fein gepülvertes, vollkommen trocknes einfachschwefelsaures Kali, schütte es in ein porcellanenes Gefäss und giesse rasch 3 Th. reines rauchendes Vitriolöl darauf. Jetzt suche man durch Auf- und Niederdrücken mit Hülfe eines porcellanenen Pistills das Ganze zu einer Masse zu bringen. So wie das Vitriolöl eingetragen ist, geht die Verbindung vor sich, unter grosser Wärmeentwicklung. Es ist hierbei zu bemerken, dass die eingetretene Temperaturerhöhung so lange wie möglich unterhalten wird, damit die Masse nicht etwa durch zu heftiges Agitiren zu schnell abgekühlt werde. Wenn die Salzmasse erkaltet ist, übergiesst man sie mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, löst das Salz über Feuer auf und dampft ab bis zum Krystallisationspunkte. Es schiesst ein Salz an in übereinander gelegten Plättchen, zu mitunter ziemlich grossen Krystallen anwachsend. Da dieses Salz sich leicht von der Mutterlauge befreien lässt, in Folge der erwähnten grossen Krystalle, so hat es wohl in technischer Hinsicht Vorzüge vor dem haarfein prismatisch krystallisirten Salz, welches letztere nicht so rasch von der Mutterlauge frei wird. Vollkommen rein ist aber blos das in haarfeinen Krystallen angeschos-

sene Salz, und um dieses zu bekommen, bedarf es nur einer nochmaligen Auflösung in der doppelten Menge kalten Wassers, und Befreiung vom ungelösten, ein Achtel des angewandten schwefelsauren Kalis betragenden schwefelsauren Kali durch Filtration und Umkrystallisirung. (*Arch. der Pharm. XXII. S.* 72—73.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Den 8ten und 9ten Septbr. l. J. hält der nordteutsche Apothekerverein seine General-Versammlung in Leipzig. Der erste Tag ist der Stiftungsfeier und wissenschaftlichen Vorträgen gewidmet, der Zutritt nicht nur jedem Gebildeten gestattet, sondern es wird es sich der Verein zur besondern Ehre anrechnen, wenn Männer, welche sich für die Pharmacie oder eine ihrer *Hülfs*wissenschaften interessiren, die Zahl der Versammelten durch ihre Gegenwart vermehren. Die Versammlung am zweiten Tag ist zur Berathung der innern Vereinsangelegenheiten bestimmt, und daher das Local nur wirklichen Vereinsmitgliedern geöffnet.

In Sachsen zählt jetzt der nordteutsche Apothekerverein 85 Mitglieder, die sechs Kreise bilden. Ein hohes K. S. Finanz-Ministerium hat für die in jedem Kreis circulirenden Bücher und Journale, gegen ein bestimmtes Abfindungsquantum, die Portofreiheit zugestanden, welche nun schon seit dem 1sten Juli vom Vereine benutzt wird.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

25. Juli 1840. №. 30.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Ursprung des Traganths; von Prof. J. Lindley.

Linné leitete dieses Gummi von seinem in Frankreich einheimischen *Astragalus Tragacantha* her, dem *A. massiliensis Lam.* De Candolle versichert jedoch, dass dieses Gewächs kein Gummi ausschwitze. Sodann hat man *A. creticus* als die Mutterpflanze der Drogue genannt, und es scheint, dass auf Candia eine geringe Portion davon gewonnen würde, gewiss aber nicht die Massen des Handels. Labillardière berichtet, dass auf dem Libanon *A. gummifer* den Traganth liefere, aber die von dort erhaltenen Proben sollen nicht mit dem Traganth des Handels übereinstimmen, da sie weiss, durchscheinender und schwerer in Wasser löslich sind. Endlich versichert uns Olivier, dass der grössere Theil der in Europa verbrauchten Drogue von einer Persischen Pflanze, dem *A. verus*, herkomme. Der einzige sichere Schluss, welchen man aus dem Vorhergehenden ziehen kann, ist, dass der Traganth eine Absonderung einiger Arten von Astragalus aus der merkwürdigen Abtheilung der Gattung ist, welche dornige Sträucher enthält.

Neuerlich hat Hr. James Brant, brit. Konsul zu Erzerum, wiederum Untersuchungen hierüber angestellt und Hrn. W. F. Strangways treffliche getrocknete Exemplare der Traganthpflanze von Kurdistan zugesandt, welche Letzterer Hrn. Lindley übergab. Eins ist mit folgender Aufschrift versehen: „Der Strauch, welcher die weisse oder beste Sorte des Traganthgummi's liefert." Dies ist *A. gummifer*, ein sehr hübscher, in den europäi-

schen Gärten unbekannter Busch; mit Myriaden gelber, kurzer, in Wolle verhüllter Blüthenähren bedeckt, welche mit kurzen grünen glatten Blättern umgeben sind. Das wenig mehr als spannenhohe Exemplar trägt 70 bis 80 solcher Aehren. — Hrn. BRANT's zweiter Traganth ist bezeichnet: „Der Strauch, von welchem das rothe, oder schlechtere Traganth herkommt.' Dies ist eine völlig verschiedene Pflanze, mit haarigen gedornten Blättern, kegelförmigen Blüthenköpfen, deren federhaarige Kelche so lang als die Blumenkerne sind. Er steht der WILLDENOW'schen, von LINDLEY noch nicht gekannten *A. microcephalus* nahe, muss aber, wenn man sich auf die von dem genannten Schriftsteller und von DE CANDOLLE gegebenen Kennzeichen verlassen kann, verschieden sein. Auf STEVEN's Zeugniss hat DE CANDOLLE *A. Barba Jovis* davon getrennt. Wäre die BRANT'sche Art unter dem letztern verstanden, so hätte sie nie mit *A. microcephalus* vereinigt werden können, da die Hülsen als kahl beschrieben sind. WILLDENOW nennt die Kelchzähne kurz, da sie in BRANT's Pflanze ungewöhnlich lang sind und die Kerne fast verbergen. Endlich bezeichnen die von WILLDENOW krautspitzig genannten Blättchen durchaus nicht den langen steifen Stachel, in den sich die der BRANT'schen Pflanze endigen. Es muss die letztere deshalb als eine neue Art angesehen werden, welche LINDLEY *A. strobiliferus* nennt und weiter unten charakterisirt.

Es geht aus diesen Mittheilungen Folgendes hervor: Der beste Traganth stammt wirklich, wie LABILLARDIÈRE angegeben hat, von *A gummifer* ab; für die Richtigkeit der OLIVIER'schen Annahme in Betreff des *A. verus* kam kein neueres Zeugniss hinzu; endlich ist die Existenz einer dritten Traganthpflanze deutlich nachgewiesen worden. Die Diagnose dieser Art lautet folgendermassen:

Astragulus strobiliferus LINDL. *floribus in strobilum ovatum sessilem axillarem capitatis, bracteis imbricatis apiculatis, tomentosis, calycibus plumosis 5-fidis; laciniis corollae aequalibus, foliolis 8 jugis lanatis ovalibus apice aristatis glabris, basi angustatis. (Botan. register, Mai,* 1840. *miscell. notices. p.* 38—39.)

Ueber die Mannaeiche Kurdistans; von Prof. J. LINDLEY.

Unter den BRANT'schen bei der Abhandlung über den Traganth erwähnten Sammlungen befanden sich auch mehrere, meist noch unbeschriebene Eichen, und unter denselben eine Art, welche LINDLEY *Quercus mannifera* nennt und so charakterisirt:

Quercus (Robora) mannifera: ramulis glabris, foliis petio-

latis oblongis subcordatis incisis lobis obtusis supra glabris subtus pubescentibus, gemmis foemineis ovalibus sessilibus aggregatis imbrisatis glabris.

Obgleich weder Früchte noch Becherhüllen *(cupulae)* an den Exemplaren sich vorfanden, so ist der Baum doch ohne Zweifel von unserer *Q. sessiliflora*, mit welcher er allein verglichen werden kann, zu unterscheiden. Die Blätter sind viel dünner und breiter, auch zeigen die Blattstiele und Venen keine Spur der gelben Färbung, welche bei der einheimischen Art so charakteristisch ist. Der beigelegte Name rührt von folgendem, mit Herrn Brant's eigenen Worten wiedergegebenem Umstande her:

„Die Manna von Kurdistan schwitzt aus der Oberseite der Blätter dieser Eiche während der heissesten Monate des Jahrs. Die Einwohner schneiden die Zweige ab und tauchen dieselben in kochendes Wasser, bis die Manna völlig aufgelöst ist. Dann nimmt man sie heraus und dampft die Flüssigkeit zur Consistenz von dickem Honig ab. Ist sie erkaltet, so formt man sie in flache runde Kuchen, welche als Zuckerwerk verkauft werden. Die Stämme erzeugen die Manna nur aller 4 oder 5 Jahre. Sie soll keine abführende Wirkung zeigen. Galläpfel werden von dieser Eiche nicht gesammelt. Ein armenischer Arzt zu Van theilte mir mit, dass er sie häufig Ammen verordnet habe, um die Milch zu vermehren. Die grösste von ihm verordnete Gabe ist einmal 71 Drachmen *Avoirdupois*-Gewicht gewesen. Die Einwohner nennen es *Ghezen-ghevée, Ghiok-helvahsée* und *Koodret-helvahsée.* Von dem Umstande, dass die Manna auf der Oberseite der Blätter so gut als auf Steinen gefunden wird, behaupten sie, dass es vom Himmel tropfe; daher der Name: *Ghiok-helvahsée* (Himmels-Zuckerwerk). Die Weiden von Van waren, als ich mich dort befand, mit einer syrupartigen Flüssigkeit bedeckt, welche in Geschmack und äusserm Ansehen vollkommen der Eichenmanna gleich, und der Doctor gab an, dass es das Produkt eines kleinen Insekts (wie ich glaube einer Wanzenart) sei, welche an diesen Bäumen gemein war."

Die Manna selbst, von welcher Lindley eine ziemliche Portion erhielt, ist mit Unreinigkeiten vermischt, besitzt aber einen sehr angenehmen Geschmack, mit dem Schleimigen des Gummi's und der Zähigkeit des gekochten Zuckers *(boiled sugar)*. Die chemische Zusammensetzung soll durch Hrn. Edw. Solly oder Andere untersucht werden. Bei einer viel niedrigeren Temperatur, als die des kochenden Wassers, wird die Substanz flüssig, und kann leicht in die von Hrn. Brant erwähnten Kuchen geformt werden. In der Kälte ist sie hart und zerbrechlich. *(Botanic. Register Mai et Juni* **1840.** *miscellan. notices S.* **39—41.***)*

Ueber Fluor, von G. J. Knox.

Nach den frühern von G. J. und Th. Knox bekannt gemachten Versuchen (Centralbl. 1836. 594 und 750) war es allerdings wahrscheinlich, dass es dem Verf. gelungen sei, in ihren Flussspathgefässen wirklich das Fluor aus dem Fluorquecksilber auszutreiben und direct Fluorgold zu bilden. Doch ging daraus gar nichts über die Eigenschaften des Fluors selbst hervor. Diese Lücke hat der Verf. auszufüllen versucht.

Der in das früher beschriebene Flussspathgefäss passende Flussspathstöpsel wurde zu dem Ende so vorgerichtet, dass er sich nach innen fast bis zum Boden des Gefässes verlängert, und mit drei senkrechten Bohrungen versehen, von denen die eine ganz durch ging, die andern beiden nur bis zum dritten Theile. In das durchgehende Loch wurde ein Platindraht als negative Elektrode gebracht, in das eine der kleinern ein dünnerer, um ein zur positiven Elektrode dienendes Stück Holzkohle gewundener dünnerer Platindraht, in das andere kleine Loch endlich brachte man ein Goldblatt, etwas Lackmus oder eine andere Substanz, auf welche man das isolirte Fluor einwirken lassen wollte. Nun füllte man das Gefäss zur Hälfte mit reiner wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und senkte den negativen Platindraht in die grosse Durchbohrung nur so weit herab, dass das Wasserstoffgas in dem Loche in die Höhe steigen musste, ohne sich mit dem im Gefässe entwickelten Fluor zu vermischen. Nun verband man die Drähte mit den Polen einer Batterie von 60 Plattenpaaren und liess diese zwei Stunden lang einwirken. Das Lackmus wurde geröthet, Gold nicht angegriffen, dagegen in Folge eines Eisengehalts der Holzkohle Fluoreisen gebildet. — Man reinigte die Kohle von Eisen und wiederholte den Versuch. Nun bildete sich Fluorsilicium. — In einem dritten Versuche wurde nun die Kohle auch noch durch Behandlung mit Salpeters. und dann mit reiner Flusssäure im Sieden von Silicium gereinigt. Jetzt wurde das Lackmus nicht sogleich geröthet, aber nach zwei Stunden gebleicht, Gold nicht angegriffen. Man setzte den Versuch 15 Stunden lang fort. Nach dieser Zeit war das Lackmus verschwunden, das Gold hatte sich braun gefärbt und zu einem Kügelchen zusammengeballt. Der Platindraht erschien nur da, wo er mit der Holzkohle in Berührung gewesen war, etwas angegriffen. — Wenn der negative Platindraht durch den Stöpsel bis auf den Boden des Gefässes herabging, so stieg das Wasserstoffgas nicht durch das Loch empor, sondern kam mit dem Fluor in den Recipienten, wo es bei Annäherung eines Lichtes explodirte, ein Beweis, dass es ohne erhöhte Temperatur sich nicht mit dem Fluor verbinden kann. — Das Fluorgas erwies sich als farblos. Andere Versuche konnten, da es mit Fluorwasserstoffgas gemengt war, nicht angestellt werden.

Man schmolz in einer gekrümmten Glasröhre Fluorblei, brachte den mit Holzkohle verbundenen Platindraht mittels eines Stöpsels in den einen Röhrenschenkel und tauchte den negativen Draht blos in das geschmolzene Fluorid. Als man die Batterie schloss, entwickelten sich an der Kohle schnell Gasblasen, welche, sobald sie über die Oberfläche des geschmolzenen Fluorbleis gelangten, sogleich auf das Glas wirkten. Lackmus wurde nicht gebleicht, Goldblatt und Platindraht nicht angegriffen.

Leitet man Selendampf über geschmolzenes Fluorblei in dem Platinapparate, dessen sich der Verf. zu Darstellung von Fluorkohlenstoff und Fluorcyan* bediente, so bildet sich Selenblei und in dem erkälteten Recipienten verdichten sich Krystalle, welche denen des Fluorkohlenstoffs ähnlich, in starker Flusssäure löslich, in hoher Temperatur unverändert sublimirbar, durch Wasser und Säuren, analog dem Fluorschwefel und Fluorphosphor, in Selensäure und Flusssäure zersetzbar sind, also Fluorselen. (*Lond. and Edinb. philos. Magaz.* 1840. *March. p.* 192—194.)

Ueber das Verhalten des essigsauren Zinkoxyds in der Hitze, von Voelkel.

Unterwirft man wasserfreies essigsaures Zinkoxyd in einer Glasretorte der trocknen Destillation, so schmilzt es und es bildet sich, unter beständigem Kochen der Masse, ein aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehendes dickes, weisses Sublimat. Ausserdem erhält man concentrirte Essigsäure, Kohlensäure und ziemlich viel Aceton, vermischt mit dem ölartigen Körper, der so unpassend Dumasin genannt worden ist und der gegen das Ende der Destillation das Sublimat zum Theil gelb zu färben anfängt. In der Retorte bleibt Zinkoxyd zurück, frei von Kohlensäure und Essigsäure, nur gemengt mit ein wenig Kohle. Das krystallisirte Sublimat raucht an der Luft, riecht nach höchst concentrirter Essigsäure und schmilzt sehr leicht, wobei es sich partiell wieder sublimirt, aber zugleich Essigsäure abgiebt und geruchlos wird. Auf gleiche Weise verändert es sich schon beim längeren Stehen an der Luft. Was zurückbleibt verhält sich dann wie neutrales essigsaures Zinkoxyd. Gleich diesem ist das unveränderte Sublimat in W. leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entweicht Essigsäure und man erhält neutrales Zinksalz. Hieraus scheint hervorzugehen, dass dieses Subli-

---

* Wir gestehen, des Verf. Arbeit über Fluorkohlenstoff und Fluorcyan, deren Existenz aus dieser Aeusserung hervorgeht, eben so wenig zu kennen, als diese beiden Körper selbst. *D. Red.*

mat ein sehr leicht zersetzbares, saures, essigsaures Zinkoxyd ist, vielleicht zusammengesetzt nach der gewöhnlichen Formel der sauren Salze.

Man versuchte wasserfreies essigsaures Zinkoxyd in heisser, concentr. Essigsäure aufzulösen. Beim Erkalten krystallisirte ein Salz in glänzenden Blättern, welches sich nach starkem Auspressen zwischen Löschpapier im Ganzen wie das Sublimat verhielt, also ungewiss liess, ob die Essigsäure, die es ausdunstete, gebunden war oder nur anhing. Ein eben so unbefriedigendes Resultat gab der Versuch, das wasserfreie Zinksalz mit nur halb so viel höchst concentrirter Schwefelsäure, als zur Abscheidung der Essigsäure erforderlich war, zu destilliren. (*Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 220—222.)

Neue Darstellungsart der Rhodizonsäure, von Heller.

Nach der verbesserten Methode des Verf. wird das mit Steinöl geschlämmte und zwischen Fliesspapier gepresste Kohlenoxydkalium, welches ausser Steinöl, Kohle und Kali noch zwei eigenthümliche, von einander ganz verschiedene, noch nicht untersuchte Körper enthält, wiederholt mit Alkohol von 0,850 behandelt, bis er nicht mehr bedeutend gefärbt ist, wodurch das Kali, Steinöl und einer der erwähnten Körper, der dem Alkohol eine hyazinthrothe Farbe ertheilt, entfernt wird. Nach dem Abgiessen des Alkohols wird die schwarze Masse mit etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volums Wasser geschüttelt und so lange Alkohol zugesetzt, bis sich die Masse von der Flüssigkeit trennt. Die abgegossene Flüssigkeit hat viel Kali und den zweiten der erwähnten Körper aufgenommen, der dunkelbraun ist und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt wird. Man wiederholt letztere Operation öfters, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern hellgelb ist. Das noch nasse Kohlenoxydkalium wird nun, in Wasser zertheilt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure nach und nach zersetzt. Es erfolgt Aufbrausen von entweichender Kohlensäure; man setzt dann Alkohol zu, um die Masse zu präcipitiren, giesst die gelbbraune, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit ab, setzt wieder verdünnte Säure zu, wäscht und fällt mit Alkohol, bis die Masse endlich nicht mehr alkalisch reagirt. Sollte man zu viel Schwefelsäure zugesetzt haben, so wird Rhodizonsäure frei, da die Schwefelsäure das Kalisalz zerlegt, und die Masse reagirt dann schwach sauer; man neutralisirt in diesem Falle wieder mit kohlensaurem Kali.

Man hat nun bei dem rhodizonsauren Kali schwefelsaures Kali, welches ohnehin bei der Zerlegung des rhodizonsauren Kali's mittels schwefelsäurehaltigem Alkohol als unlöslich zurückbleibt. Die rothe Masse wird auf einem Filtrum gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Das so er-

haltene Salz ist dunkelroth, bei einem starken Gehalt an schwefelsaurem Kali aber blässer; es giebt ein feines, sammtartig anzufühlendes Pulver und lässt sich unverändert aufbewahren. Aus dem Kalisalz gewinnt man die Rhodizonsäure, wie schon früher beschrieben, durch Zersetzung mittels schwefelsäurehaltigem starken Alkohol in gelinder Wärme und Verdampfen der Lösung bis zur Krystallisation, wo die Säure in blass orangegelben, feinen kurzen Nadeln anschiesst. Die Mutterlauge kann bei vorsichtigem Krystallisiren ganz frei von Rhodizonsäure erhalten werden; sie ist intensiv rothbraun, von widrigem, Steinöl ähnlichem Geruch.

Man erhält die Rhodizonsäure auch durch Zersetzung des rhodizonsauren Bleioxyds (durch Fällung des reinen Kalisalzes mittels essigsaurem Bleioxyd dargestellt) mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, dunkel hyazinthrothe Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft, wobei man dunkle, nadelförmige Krystalle erhält, die einen blaugrünen Metallglanz besitzen. Die Mutterlauge ist sehr dunkel und kann fast frei von Rhodizonsäure abgegossen werden. Die aus dem Bleisalze erhaltenen Krystalle der Säure sind stets sehr dunkel, die aus dem Kalisalze aber blass orange gefärbt, welche letztere Farbe die der Säure eigenthümliche zu sein scheint. Eine kleine Verunreinigung der Säure, das Berühren mit den Fingern reicht schon hin, die Säure dunkel zu färben, ebenso werden die Krystalle schon an der Luft roth.

Für die Zusammensetzung der Säure wurde bei wiederholten Analysen die früher angegebene Formel $C_3\ O_5$ (wornach sie in 100 Th. 31,64 C und 68,36 O enthält) gefunden. *Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 232—243.)

Chemische Analyse der Emser Quellen, vom Amtsapothecker Jung.

Eine neue Untersuchung der Emser Mineralquellen hat folgende Resultate gegeben:

a) Kohlensäuregehalt u. s. w.

	Gramme per 16 Unz. Nürnb. med. Gew.			Kubikzoll frei bei der Temp. der Quelle.	Quellentemperatur	Spec. Gew.	Durch Kochen entwickelt cub."		
	im Ganzen	gebunden	frei				Kohlensäure	Luft	Stickgas
Kesselbrunnen	16,138	8,713	7,425	16,448	+37,5°R.	1,0038	12,913	2,212	0,052
Fürstenquelle	17,446	10,105	7,341	15,676	+28,5°R.	1,0042	13,958	4,068	0,063
Krähnchen	20,257	7,743	12,514	26,816	+26° R.	1,0037	20,340	3,100	0,003

b) Feste Bestandtheile in 16 Unzen.

	Kessel-brunnen.	Fürsten-brunnen.	Krähnchen.
Doppelt kohlens. Natron	14,7418 Gr.	16,5526 Gr.	12,6108 Gr.
Kohlens. Lithion	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefels. Natron	0,3538	0,3678	0,3981
Chlormagnesium	0,3318	0,5248	0,3758
Chlornatrium	7,0216	6,8335	6,3349
Kieselerde	0,3684	0,4342	0,2842
Kohlens. Eisenoxydul u. Manganspuren	0,0576	0,0195	0,0096
Thonerde	0,1184	0,0789	0,0526
Kohlens. Kalk und Strontianspuren	1,4474	1,5263	1,4400
Kohlens. Magnesia	0,3200	0,6206	0,4975
Summe	47,7608	26,9582	22,1035
Davon sind unlöslich	2,3118	2,6795	2,3839
Freie Kohlensäure	7,4250	7,3410	12,5140

c) Absatz der Abflusskanäle.

	Kesselbrunnen.	Fürstenbrunnen.
Kohlens. schwefels. u. salzs. Natron	0,060	0,040
Unlösliche Theile	0,540	0,630
Fluorcalcium	Spuren	Spuren
Phosphorsaure Thonerde	0,030	0,060
Eisenoxyd	1,810	4,370
Manganoxyd	0,786	1,150
Kohlensaurer Kalk	93,080	90,100
Kohlensaures Strontian	0,040	0,010
Kohlensaure Magnesia	4,348	3,640
	100,694	100,000

(*Jahrb. für Deutschl. Heilquellen.* 1840. *S.* 212—258.)

R. Boettger über das Verhalten mehrer organischer Stoffe zu Bleihyperoxyd in der Hitze und einige neue Pyrophore.

Folgende Versuche sind eine Fortsetzung der bereits im Centralbl. 1837. S. 51 mitgetheilten.

Es schien früher, dass nur der fatescirten, des Krystallwassers

beraubten, nicht aber der gewöhnlichen, krystallisirten Weinsteinsäure die Eigenschaft, mit Bleioxyd beim Zusammenreiben zu erglühen, zukomme, aber er hat seitdem gefunden, dass wenn man auf ein Mischungsgewicht gewöhnliche, nicht fatescirte Weinsäure vier Mischungsgewichte Bleihyperoxyd, oder dem Gewichte nach ungefähr einen Theil Weinsteinsäure und sechs Theile Bleihyperoxyd anwendet, eine ebenfalls mit Erglühen begleitete Zersetzung beider Stoffe während des heftigen Zusammenreibens eintritt.

Reibt man einen Gewichtstheil reinen, aus Honig dargestellten trocknen Krümelzucker mit sechs Gewichtstheilen gleichfalls staubtrocknem Bleihyperoxyd zusammen, so erfolgt gleichfalls in ganz kurzer Zeit eine Zersetzung, unter heftigem Erglühen der ganzen Masse. Ganz dasselbe findet unter gleichen Umständen und bei denselben Gewichtsverhältnissen mit Mannit statt. Wendet man gewöhnlichen, krystallisirten Rohrzucker an, so ist das beste Verhältniss zum Gelingen des Versuchs ein Gewichtstheil Rohrzucker auf acht Gewichtstheile Bleihyperoxyd. Reibt man z. B. ½ Drachme Rohrzucker mit 4 Drachmen Bleihyperoxyd in einem Porcellanmörser tüchtig zusammen, so erfolgt schon innerhalb 1 bis 2 Minuten eine höchst energische Entzündung der Masse, wobei, wie überhaupt bei den meisten dieser Zersetzungsprozesse, fein zertheiltes Blei und eine grosse Menge Kohle resultirt, während als gasförmige Produkte meistens Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasserdämpfe auftreten.

Schleimsäure und Bleihyperoxyd, in dem Verhältnisse von 1 : 6, entzündeten sich nicht, obwohl das Gemisch beim Reiben, besonders wenn man es mit dem Pistill etwas stark und stossweis an den Mörserrand drückt, partiell unter schwachen Platzungen sich zersetzte. Gummi, Stärkmehl, Lycopodium, Harnsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure verhalten sich, in den verschiedenen Mischungsverhältnissen angewandt, beim Zusammenreiben mit Bleihyperoxyd, ganz indifferent; dagegen erglüht ein Gewichtstheil krystallisirte Traubensäure mit acht Gewichtstheilen Bleihyperoxyd nach kurz andauerndem Zusammenreiben sehr heftig. Keine Säure wirkt aber energischer auf jenes Hyperoxyd, als vollkommen trockne Gallussäure; reibt man 1 Drachme Gallussäure mit 6 Drachmen Bleihyperoxyd zusammen, so erfolgt äusserst schnell, unter dem heftigsten Funkensprühen, eine gegenseitige Zersetzung, wobei gleichfalls Kohle und fein zertheiltes Blei resultiren, welches sich an der Luft sehr schnell zum Theil in gelbes Bleioxyd verwandelt. Gerbsäure wirkt ebenfalls, jedoch lange nicht so energisch wie Gallussäure.

Reibt man 2 Atome krystallisirte Oxalsäure mit 1 Atom Bleihyperoxyd, oder dem Gewichte nach gleiche Theile von beiden zusammen, so tritt gleichfalls in kurzer Zeit eine gegenseitige Zersetzung der Stoffe ein,

die jedoch niemals mit einer Feuererscheinung begleitet ist. Dabei tritt die Hälfte des Sauerstoffs vom Ueberoxyd an die Oxalsäure, Kohlensäure bildend, die zum Theil gasförmig entweicht, zum Theil mit dem Bleioxyde zu kohlensaurem Bleioxyde sich verbindet, während die 3 Atome Krystallwasser in starken sichtbaren Dämpfen aus der bedeutend aufschwellenden Masse emporsteigen.

Wendet man zu allen den so eben angeführten Versuchen statt des Bleihyperoxyds chemisch reines (durch Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul mit chlorsaurem Kali und nachherigem Auslaugen bereitetes) Manganhyperoxyd, oder schwarzes Nickel- oder Kobaltoxyd, selbst in ganz verschiedenen Mischungsverhältnissen an, so gelingt es niemals, ähnliche Erscheinungen hervorzurufen.

Ein bis zwei Loth staubtrocknes gallussaures Antimonoxyd (durch Fällung des Brechweinsteins mittels Gallussäure gewonnen) in einer kleinen gläsernen Kugelröhre über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge so lange geglüht, bis die Masse keinen Dampf mehr ausstösst, und dann die Kugelröhre schnell mit einem gut passenden Korke verschlossen, hinterlässt eine schwärzliche Masse, die erkaltet, bei mittlerer Temperatur an die Luft gebracht, sich fast augenblicklich entzündet und glimmend verbrennt. Gallussaures Kupferoxyd eben so behandelt, hinterlässt eine dunkelbraune, dem Glase nicht anhaftende, pulverförmige Masse, die sich, an die Luft gebracht, nicht von selbst entzündet, ja nicht einmal durch brennenden Zunder zum Glühen gebracht werden kann. Gallussaures Bleioxyd lässt sich schon für sich im trocknen Zustande durch eine brennende Kerze wie Zunder entzünden und fährt, gerade so wie Zinnoxydul, fort zu brennen. Glüht man das Salz bei abgehaltener Luft genau auf die vorhin angeführte Weise, so entweicht in den verschiedenen Glühperioden, je nachdem man die Hitze steigert oder verringert, ein Gemisch von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas, und als Glührückstand verbleibt eine grösstentheils aus Kohle und feinzertheiltem Blei bestehende Masse, die sich ungemein leicht, nachdem sie erkaltet, und bei mittlerer Temperatur an die Luft gebracht, entzündet und unter starkem Glimmen verbrennt. Das trockne, schneeweiss aussehende weinsteinsaure Eisenoxydul, welches man bekanntlich nach längerer Digestion einer concentrirten Lösung der Weinsteinsäure mit präparirter Eisenfeilspäne (der sogenannten *limatura Ferri praeparata* der Pharmacopoe) gewinnt, hinterlässt nach dem Glühen eine vollkommen schwarze, der gläsernen Kugelröhre nicht im mindesten anhaftende Masse, die sich, erkaltet an die Luft gebracht, augenblicklich entzündet und so lange zu glühen fortfährt, bis Alles in prächtig roth aussehendes Eisenoxyd sich verwandelt hat. Weinsteinsaures Cadmiumoxyd, das, um eine

Verflüchtigung des reducirt werdenden Cadmiums zu verhüten, nur bis zu dem Zeitpunkte, wo die Masse dunkelgrau zu werden anfängt, geglüht werden darf, zeigt nicht die Eigenschaft, beim Zutritt der Luft zu erglühen, obwohl sich der Glührückstand durch glimmenden Zunder mit Leichtigkeit entzünden lässt und dann gänzlich zu braunem Cadmiumoxyd verbrennt. Reines weinsteinsaures Zinkoxyd verhält sich ganz so, wie das vorhergehende *Salz*, und hinterlässt nach dem absichtlichen Entzünden der geglühten Masse Zinkoxyd. Weinsteinsaures Kupferoxyd hinterlässt nach dem Glühen eine dunkelbraun aussehende, an der Luft sich nicht entzündende Masse, die aber durch brennenden Schwamm leicht erglüht und zu Kupferoxyd verbrennt. Der beim Glühen der Masse, der Flamme zugekehrt gewesene Theil der *gläsernen* Kugelröhre erscheint stets an den Innenseiten der Röhre mit einer dünnen blanken Kupferhaut überzogen. Weinsteinsaures Nickeloxydul *hinterlässt* nach dem Glühen ein pechschwarzes, sich nicht entzündendes Pulver, welches, wegen seiner ungemeinen Feinheit, während des Glühens wie eine leicht bewegliche Flüssigkeit zu kochen scheint. Weinsteins. Zinnoxydul hinterlässt eine dem Glase stark adhärirende, zusammenhängende, grauschwarze Masse, die wohl durch brennenden Schwamm entzündet werden kann, niemals aber von selbst, der Luft ausgesetzt, erglüht. Weinsteinsaures Manganoxydul hinterlässt nach dem Glühen eine pechschwarze, äusserst fein zertheilte Masse, die dem Glase nicht im Mindesten anhaftet. Erkaltet an die Luft gebracht, entzündet sie sich in einiger Zeit, was aber, wenn man nicht recht genau Acht giebt, kaum zu bemerken ist, indem die Masse beim Erglühen scheinbar von Innen nach Aussen zu sich etwas erhebt oder aufbläht, und eine mehr braune Farbe, in Folge der Bildung von Manganoxyduloxyd, annimmt. Traubensaures Bleioxyd hinterlässt nach dem Glühen nicht, wie man vermuthen sollte, ein dem verkohlten weinsteinsauren Bleioxyde ähnlich aussehendes Pulver, sondern vielmehr eine etwas zusammenhängende, grauschwarz aussehende Masse, die sich jedoch, gerade so wie das geglühte weinsteinsaure Salz, augenblicklich an der *atmosphärischen* Luft entzündet. Auf der Oberfläche der entzündeten Masse gewahrt man eine unzählige Menge reiner Bleikügelchen, die sich jedoch nach und nach fast sämmtlich in gelbes Bleioxyd verwandeln. Citronsaures Zinkoxyd hinterlässt ein pechschwarzes Pulver, welches sich nicht von selbst entzündet, aber durch brennenden Schwamm zum Verglimmen gebracht werden kann. Oxalsaures Manganoxydul zeigt keine pyrophorische Eigenschaften. (*Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 87 — 93.)

Vergleichende Untersuchung dreier Katechusorten, von H. Reinsch.

Gelbes Katechu. *Terra japonica. Courry.*	Braunes, künstliches Katechu.	Aechtes braunes Katechu. *Succus Catechu. Cassu.*
Es besteht aus würfelförmigen zollgrossen und grösseren Stücken, welche auf dem Bruch schmutzigweiss bis hellbraun sind, mit weissen oder braunen runden Einsprengungen, und einer glänzendbraunen ¼ bis 1 Linie dicken Rinde, welche zuweilen fehlt, umgeben.	Ist theils vollkommen geflossen, fest, schwarzbraun, glänzend, spröde, von flachmuschligem Bruch, hie und da mit feinen, gelben Punkten von chroms. Kali eingesprengt, theils porös leichter, von unvollkommener Schmelzung herrührend.	Besteht theils aus faustgrossen und grösseren eckigen Stücken von dunkelrothbrauner Farbe, welche in Blätter eingewickelt sind, theils aus kleineren, rundlichen, poröseren, mit einem röthlich braunen Pulver bestreuten Stücken.
Es ist kaum hygroscopisch.	Zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird klebend, zuweilen jedoch fehlt ihm diese Eigenschaft.	Ist nicht merklich hygroscopisch.
Leicht zerreiblich, dabei ein schmutzig gelbes Pulver gebend.	Zerreibt sich schwer, und backt dabei zusammen und giebt ein zimmtbraunes Pulver. Reibt man 2 Stücke aneinander, so bildet sich ein gelber Strich.	Zerreibt sich leicht, ohne zusammenzubacken und bildet ein rothbraunes Pulver, ähnlich zerriebener Chocolade. Zwei Stückchen aneinander gerieben geben einen röthlichen Strich.
Hängt schwach an der Zunge an, schmeckt zusammenziehend und dann süsslich.	Klebt nicht an die Zunge, und schmeckt weit herber als das vorhergehende ohne merklichen süssen Nachgeschmack.	Verhält sich wie das künstliche.

Gelbes Katechu. *Terra japonica. Courry.*	Braunes, künstliches Katechu.	Aechtes braunes Katechu. *Succus Catechu. Cassu.*
Bei der Digestion mit 2000 Thl. Wasser löst es sich unvollkommen auf, eine gelbrothe klare Tinctur bildend, welche nach dem Filtriren nicht unklar wird. Der Rückstand ist *gelblich*braun und beträgt 46 p. c. vom Katechu.	Verhält sich wie das gelbe, doch ist die Tinctur etwas dunkler gefärbt. Der Rückstand gleicht dem vorhergehenden; er betrug aber nur 18 p. c.	Bildet eine rothbraune Tinctur, welche nach dem Filtriren trübe wird. Der Rückstand ist ein dunkler braunes Pulver u. betrug 10 p. c.
Mit Galläpfeltinctur entstand keine Trübung.	Bildete sich sogleich eine schmutzigweisse Trübung.	Keine Trübung.
Mit Jodtinctur keine Trübung.	Eine reichl. schwarze Trübung, welche jedoch nach einiger Zeit wieder verschwindet.	Keine Trübung.
Mit 2fach chromsaurem Kali entsteht nicht sogleich eine braune Fällung, sondern die Flüssigkeit nimmt erst eine dunkelrothe Farbe an, nach Verlauf einer Viertelstunde entsteht aber ein brauner Präcipitat.	Es entsteht sogleich eine braune Trübung.	Es bildet sich ein reichlicher brauner Präcipitat.
In 500 Theilen kochendem W. löst es sich fast ganz mit gelblich brauner Farbe auf; das Decoct trübt sich aber schnell beim Erkalten, so dass es sich nicht wohl filtriren lässt. Nach einigen Tagen scheidet sich eine grosse Menge weisser warzenförmiger Häufchen von Katechusäure aus, das Filtrum ist mit	Verhält sich ähnlich wie das gelbe, es scheidet sich aber bei weitem weniger Katechusäure aus, und auf dem Filtrum finden sich viel weniger weisse Kügelchen.	Ist vollkommen mit dunkelbrauner ins Rothe schillernder Farbe löslich. Die Auflösung wird beim Erkalten nicht gelb und trüb, sondern bleibt ziemlich hell und braun. Es scheidet sich aus demselben keine weisse Katechusäure ab, sondern ein braunes Pulver;

Gelbes Katechu. *Terra japonica. Courry.*	Braunes, künstliches Katechu.	Aechtes braunes Katechu. *Succus Catechu. Cassu.*
einer grossen Menge weisser Kügelchen bedeckt.		auf dem Filtrum war nur hier und da ein weisses Kügelchen.
100 Theile trocknes Katechu mit 500 Theilen Aether digerirt bilden eine gelbliche Tinctur, dabei bleibt ein Pulver zurück, welches nicht aufquillt. Die ätherische Lösung verdunstet, hinterlässt eine klare hellgelbe, gummiähnl. Masse, welche nach und nach zu sternförmigen Häufchen erstarrt u. 50 p. c. von dem angewendeten Katechu beträgt.	Es packt dabei zusammen und bildet eine gelbliche Tinctur. Verhält sich wie beim Gelben, doch bilden sich weit weniger solche Sterne darin. Der Rückstand betrug 30,5 p. c.	Bildet eine gelbliche Tinctur, bleibt pulverig und quillt auf. Es bleibt eine trübe Masse zurück, welche etwas dunkler gefärbt ist, und nach und nach zu kleinen Körnern erstarrt und 40,5 p. c. beträgt.
Mit dem vom Aether erschöpften Rückstand bildet absoluter Weingeist eine gelbbraune Lösung, welche zu einer gelblichen Masse eintrocknet, in der sich ebenfalls sternförmige Häufchen bilden, sie betrug 20 p. c.	War mit dunkler braunen Farbe als das gelbe löslich, zu einer vollkommen klaren, ohne jene sternförmigen Häufchen enthalt. Masse eintroknend, sie betrug 50 p. c.	Es bildete sich eine rothbraune, etwas trübe Lösung, die zu einer nicht ganz klaren, braunrothen, gummiartigen Masse eintrocknete und 40,5 p. c. betrug.
Der in Aether und absolutem Alkohol unlösliche Rückstand war flockig und betrug 30 p. c.; mit kaltem Wasser übergossen bildete er eine trübe gelbliche Lösung, jedoch blieb noch ein Theil ungelöst zurück, der aber durch Erhitzung gelöst wurde, und sich nach dem Erkalten wieder in Flocken ausschied.	Der Rückstand betrug 19,5 p. c. und verhielt sich wie der vom gelben Katechu.	Der Rückstand betrug 19 p. c., bildete mit dem W. eine dunkler gefärbte Lösung, und nachdem dieselbe zum Kochen erhitzt worden war, schieden sich nur wenige Flocken bei der Erkaltung aus.

(*B. R. XXI. p.* 169—179.)

Ueber ägyptische Tamarinden, von Landerer.

Diese Tamarinden haben die Form kleiner Kuchen, welche 8—10 Unzen wiegen, sind von allen Seiten mit Flugsand bestreut und so hart, dass man Mühe hat sie zu zerschlagen; im Innern sind sie gesprenkelt in Folge unzähliger Samenstücke und ganz mit Opiumkuchen, die dicht mit Rumexsamen bestreut sind, zu vergleichen. Der Geschmack der ägyptischen Tamarinden ist mehr süss als sauer zu nennen, und lässt man sie fein zerschnitten einige Tage im Wasser liegen, so nehmen sie ein dreifaches Volumen an, werden teigig, bekommen eine schöne schwarze Farbe, welche vorher nur tiefbraun war, und gleichen sodann den gewöhnlichen Tamarinden mit Ausnahme der charakteristischen Säure. Die Zubereitung dieser Tamarinden geschieht auf dieselbe Weise wie in Westindien. Aie anfangs März gesammelten Früchte werden enthülset, sammt den Samen mittels Walzen zusammengequetscht und zu einem Teige vereinigt, aus den man Kuchen formt, welche im Sande umgekehrt und an der Sonne getrocknet werden, bis sie steinhart geworden, sodann in Portionen zu 150 Oka in lederne Säcke gepackt, auf Kameele geladen und nach Kairo oder Alexandrien zum Verkaufe gesendet. Diese Sorte Tamarinden wird für die vorzüglichste und wirksamste gehalten und daher theurer bezahlt, und soll ganz besonders aus Medina nach Aegypten kommen.

Ein griechischer Kaufmann erzählte auch, dass man in Marseille, Livorno und Malta, wohin ganze Schiffsladungen von Tamarinden aus Alexandrien, also auch aus Perut gesendet werden, diese Kuchen zerkleinert, in hölzernen Fässern mit heissem Wasser übergiesst und so Monate lang in Kellern aufbewahrt. Dadurch quellen sie ums Zwei- oder Dreifache auf, werden teigig und schwarz; sodann werden von Kindern die Samen ausgesucht, das Mark mit Weinstein durchgeknetet oder durchgetreten, und sodann in Schachteln oder Fässer gepackt und nach Paris, Mailand und Triest versendet. (*B. R. XXI. p.* 238—240.)

Ueber das Labdanum von Rhodus und Lesbos, von Landerer.

Cistus creticus findet sich nicht nur auf sämmtlichen Inseln des Archipels, sondern beinahe in allen Theilen Griechenlands; es ist ein kleiner, sehr niedlicher Strauch von 1—2½ Fuss Höhe. Die Pflanze hat besonders zur Blüthezeit einen sehr angenehmen, feinen aromatischen Geruch, und die Blüthen, Blätter, so wie fast alle übrigen Theile der Pflanze sind so klebrig, dass beinahe die Finger daran kleben bleiben. Diese Klebrigkeit der

Pflanze soll jedoch sehr verschieden und auf gut gedüngten Feldern, die man zu den Pflanzungen der Cistusrosen auswählt, so bedeutend sein, dass in Folge der Vollsaftigkeit Harztropfen ausschwitzen, welche einen starken balsamischen Geruch verbreiten. Das erste und hauptsächlichste bei der Cultur soll nach der Angabe eines Mönchs von Rhodus sein, dass man im Frühjahr der Pflanze alle überflüssigen Blätter und Zweige, die sie nur entkräften und den Harzausfluss verhindern sollen, abpflückt, wodurch die sonst nur $1\frac{1}{2}$ Fuss hohe Pflanze strauchartig werde und sich während der Sommermonate so reich mit Harz bedecke, dass man selbes oft in Form von Tropfen auf den Blüthen und Blättern finde. Nachdem sich die Pflanze nun ganz mit dem klebrigen und wohlriechenden Safte bedeckt hat, werde sie aus der Erde gerissen, zerstampft und mit Terpentin ausgekocht. Durch Durchseihen durch ein aus den biegsamen Zweigen des *Vitex Agnus Castus* geflochtenes Sieb werden die ausgekochten Pflanzentheile gesondert, die Masse hierauf mit etwas Asche und Mastixpulver zusammengeknetet, zu Stücken von verschiedener Grösse geformt, welche nach längerm Liegen an der Luft grösstentheils nach Smyrna zum Verkaufe geschickt werden.

Das auf Rhodus und Lesbos erhaltene Labdanum hat eine hellgraue Farbe und nicht den entferntesten Geruch nach Terpentin; es kommt nie in spiralförmig gewundenen Stücken vor, sondern wird in Massen von 4—12 Unzen verschickt und verbreitet auf glühenden Kohlen einen angenehmen, Storax ähnlichen Geruch. *(B. R. XXI. p.* 240—243.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



1. August 1840. №. 31.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd, von A. Rose.

Bekanntlich kommt in neuerer Zeit nicht selten eine Schwefelsäure im Handel vor, welche von Eisenvitriol dunkelroth oder braunschwarz gefärbt wird und zu Darstellung der Salzsäure unbrauchbar ist, weil sie ein chlorhaltiges Präparat liefert. Gewöhnlich nimmt man an, sie enthalte Salpeters. Doch hat der Verf. gefunden, dass in der Regel nur das von H. Rose beschriebene schwefels. Stickstoffoxyd darin ist. Schon Barruel u. Wackenroder haben gezeigt, dass bei Destillation einer solchen Säure die Stickstoffverbindung fast ganz im Rückstande bleibt. Der Verf. hat auch gefunden, dass selbst bei einem grossen Gehalt an Salpetersäure, besonders aber an schwefels. Stickstoffoxyd, blosse Destillation mit öfter gewechselter Vorlage völlig zur Reinigung hinreicht. Noch besser ist es jedoch, die unreine Säure mit 2 Th. Wasser zu verdünnen und zu erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe übergehen; der Rückstand ist reine Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht. Bei der Destillation selbst hat der Verf., selbst auf freiem Feuer, die vielen gegen das Stossen empfohlenen Vorsichtsregeln nicht so nöthig gefunden. Durchaus nothwendig ist es aber, dass der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und dass die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und dass man ein gleichförmiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit

Kohlen am besten zu erreichen ist. Man füllt die Retorte zu zwei Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln in die Sandkapelle, und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen; dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält nun gleichmässig das Feuer, wobei nur zu beobachten ist, dass die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte dies aber geschehen, so braucht man freilich nicht die Destillation zu unterbrechen, muss aber das Feuer sehr vorsichtig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein zu stürmisches Kochen geräth.

Die zu Begründung des oben Erwähnten angestellten Versuche sind folgende:

Man versetzte 4 Pfund reine Schwefelsäure mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und unterwarf sie der Destillation, wobei man sehr häufig die Vorlagen wechselte. Die ersten drei Unzen des Destillats waren sehr wässrig, und enthielten viel Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, die darauf folgenden zwei und drei Unzen bestanden fast nur aus Schwefelsäure, die wenig Salpetersäure enthielt, die dann übergehenden zwei Unzen enthielten nur noch eine Spur von Salpetersäure, worauf ein Pfund und einige Unzen Schwefelsäure überdestillirte, die vollkommen rein war. Dann ging wieder eine Säure über, die Spuren von einer der Oxydationsstufen des Stickstoffs enthielt, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Der Rückstand in der Retorte war gelblich gefärbt, entwickelte, mit Wasser gemischt, Stickstoffoxyd, das sich bei Berührung mit atmosphärischer Luft in salpetrige Säure verwandelte. Er verhielt sich überhaupt gegen Reagentien ganz so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Stickstoffoxyds von H. Rose in Schwefelsäure.

Um sicher zu sein, dass in dem Rückstand von der Destillation Stickstoffoxyd, und nicht salpetrige Säure und etwas Salpetersäure enthalten ist, verdünnte man eine halbe Unze desselben so lange mit Wasser, als noch ein Entweichen von Stickstoffoxyd stattfand, theilte darauf die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, setzte zu der einen Hälfte einen Tropfen Salpetersäure und kochte beide Theile gleich lange, ungefähr einige Augenblicke. Der mit Salpetersäure versetzte Theil, mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, zeigte eine sehr starke dunkle Färbung; der andere Theil dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte sie durchaus nicht.

Schwefelsaures Eisenoxydul ist ein ganz vorzügliches Reagens für die geringsten Spuren von Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, doch ist es durchaus nothwendig, stets eine bedeutende Menge reiner Schwefelsäure hinzuzusetzen, indem sonst leicht kleine Spuren übersehen werden können. Stickstoffoxyd und salpetrige Säure kann man sehr gut in der concentrirten

Schwefelsäure von der Salpetersäure durch Hinzufügung einer verdünnten Auflösung von saurem chromsauren Kali unterscheiden, denn beide reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd, während sie selbst sich in Salpetersäure verwandeln. Die Flüssigkeit wird dadurch grün gefärbt, nur ist es nothwendig, die verdünnte Auflösung des sauren chromsauren Kali's tropfenweis hinzuzusetzen, indem sonst die grüne Farbe durch den Ueberschuss des hinzugefügten Reagens verdeckt werden kann. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali kann man nicht anwenden, da diese durch starke Säuren verändert wird; ganz vorzüglich ist sie aber als Reagens, wenn man die Schwefelsäure vorher ungefähr mit 6 Theilen Wasser verdünnt hat. Erhitzt man die verdünnte Flüssigkeit nur einen Augenblick, so dass in derselben schwefelsaure Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure noch Stickstoffoxyd anzeigt, so entfärbt sie auch noch die Auflösung des übermangansauren Kalis. Erhitzt man länger, so giebt schwefelsaure Eisenoxydulauflösung mit Schwefelsäure in ihr keine Färbung mehr, und ein Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kali wird nicht mehr entfärbt.

Ein Theil des Rückstandes von der Destillation der Schwefelsäure mit Salpetersäure wurde in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe destillirt, mit der Vorsicht, dass das übergehende Destillat häufig abgenommen und geprüft wurde. Zuerst destillirte eine Schwefelsäure über, die sehr wenig Stickstoffoxyd enthielt, doch vermehrte sich der Gehalt desselben bei den folgenden Destillaten immer mehr und mehr, und das letzte Destillat war eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure, die sich ganz so gegen Reagentien verhielt, wie die später zu erwähnende Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure. In der Retorte blieb nur eine Spur schwefelsaures Bleioxyd zurück. Das letzte Destillat war weiss, wurde beim Erhitzen gelb und beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und endlich farblos unter Entwicklung von vielem Stickstoffoxyd.

Leitete man über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische destillirte Schwefelsäure, die in ein grosses Gefäss gethan war, aber so, dass der Zutritt der Luft verhindert war, so fand, wenn die Entwicklung nicht zu stürmisch geschah, eine rasche Absorption statt, und es konnte keine entweichende Gasart bemerkt werden; nur wenn die Entwicklung zu stürmisch geschah, entwich Stickstoffoxyd. Es bildete sich gleich an den Wänden des Gefässes ein krystallinischer Anflug, der aber wieder verschwand, wenn das Glas geschüttelt wurde, wobei er von der Säure aufgelöst ward. Beim längeren Hineinleiten wurde die Flüssigkeit lilla, dann schwach blau und zuletzt schön dunkelblau, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur bemerkt werden konnte. Die Flüssigkeit wurde immer dicker und floss beim Schütteln des Gefässes wie ein dicker Syrup an den Wänden desselben herunter; beim

Schütteln wurde sie in eine weisse schaumige Masse verwandelt, die aber beim Stehenlassen wieder in den blauen Syrup zerfloss. Durch fortgesetztes Hineinleiten von Stickstoffoxyd wurde sie endlich in eine feste, weisse, krystallinische Masse verwandelt, die bei gelinder Hitze ohne Zersetzung schmolz und beim Erkalten wieder erstarrte.

Wurde diese krystallinische Salzmasse in einem trocknen Glase nach und nach mit Wasser versetzt, so entwickelte sich Stickstoffoxyd, und es bildete sich, je nach der Wassermenge, eine grüne, blaue und endlich farblose Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die krystallinische Salzmasse unzersetzt auf, und unterwirft man die Auflösung der Destillation, so geht zuerst die überschüssige Schwefelsäure mit etwas schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt über, und darauf destillirt die concentrirte Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure über, die unzersetzt mehrmals destillirt werden kann. Diese Auflösung sowohl wie die krystallinische Salzmasse wurde auf Salpetersäure und salpetrige Säure auf die vorhin beschriebene Weise untersucht, es konnte aber keine Spur derselben entdeckt werden.

Das schwefelsaure Stickstoffoxyd wird durch Wasser eben so schnell zersetzt wie die Auflösung desselben in Schwefelsäure, doch scheint in der Kälte die Zersetzung nicht vollständig zu geschehen; nimmt man aber viel Wasser zur Verdünnung und kocht länger, so entweicht endlich jede Spur von Stickstoffoxyd.

Die von H. Rose dargestellte Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserfreier Schwefelsäure verhält sich eben so.

Da diese Krystalle sich ganz so verhielten wie die, die bei der Bildung der englischen Schwefelsäure sich erzeugen, so wie die, die durch Hineinleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat entstehen, und die nach Gaultier de Claubry und Henry aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser bestehen sollen, so stellte man diese dar.

Zu diesem Zwecke leitete man in eine geräumige Flasche, die eine Unze destillirte englische Schwefelsäure enthielt und luftdicht mit einer pneumatischen Wanne verbunden war, salpetrige Säure. Die Luft in der Flasche wurde gleich dunkelroth gefärbt und die fortgehende Gasart aufgefangen, bestand aber grösstentheils aus Kohlensäure. Da die Erwartung, dass sich Sauerstoff entwickeln würde, nicht in Erfüllung ging, so stellte man nach einer halben Stunde das Durchleiten ein. Es hatte sich eine gelblichgrüne Flüssigkeit gebildet. Wurde ein Theil derselben mit vielem Wasser verdünnt, so entwickelte sich viel Stickstoffoxyd; die verdünnte Flüssigkeit, theils mit Schwefelsäure versetzt, theils ohne dieselbe, wurde sehr lange gekocht, wobei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, aber dessen unge-

achtet erhielt man stets durch Hinzufügung von reiner Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine starke braune Färbung, während die Auflösung von übermangansaurem Kali durchaus nicht mehr entfärbt wurde.

Die fest verschlossene Flüssigkeit erstarrte nach einigen Stunden beim Schütteln, und schied sich darauf in eine weisse krystallinische Masse und in eine darüberstehende gelbliche Flüssigkeit, die durch einen Glastrichter mit Glasstab von der krystallinischen Masse getrennt wurde; die krystallinische Masse wurde über Schwefelsäure auf einem Thonstein getrocknet. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt viel schwefelsaures Stickstoffoxyd in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst; wurde sie mit vielem Wasser verdünnt und noch so lange gekocht, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so erhielt man durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure eine starke tiefbraune Färbung, während eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali nicht entfärbt wurde. Die krystallinische getrocknete Masse gab beim Verdünnen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoffoxyd die oft erwähnten Farbenveränderungen, verhielt sich wie das schwefelsaure Stickstoffoxyd, nur wurden in der gekochten verdünnten wässrigen Auflösung stets Spuren von Salpetersäure aufgefunden; doch rührte diese kleine Spur wohl nur von anhängender Mutterlauge her, von der es nicht zu trennen ist. Es scheint die salpetrige Säure beim Durchleiten durch Schwefelsäure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt worden zu sein, ersteres hat sich mit der Schwefelsäure verbunden, während die gebildete Salpetersäure in grosser Menge in der Mutterlauge vorhanden war.

Man stellte nun noch diese Krystalle dadurch dar, dass man schweflige Säure und Stickstoffoxyd in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten grossen Kolben leitete, in den man durch eine Glasröhre etwas Wasser hineinspritzen, auch Luft hineinblasen konnte. Bei Gegenwart von etwas Wasser und einem Ueberschuss von Stickstoffoxyd bildeten sich sogleich die Krystalle, und bedeckten theils die inneren Wände des Kolbens, theils zeigten sie sich in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich. Wurden sie mit Wasser zersetzt, so entwickelte sich reichlich Stickstoffoxyd; wurde diese Auflösung aber mit Schwefelsäure und Wasser gekocht, und dann mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich keine Reaction auf Salpetersäure; diese hätte aber nothwendigerweise stattfinden müssen, bestände diese krystallinische Masse aus salpetriger Säure, Schwefelsäure und Wasser.

Bläst man aber, nachdem die Operation beendigt und der Kolben noch mit Stickstoffoxyd erfüllt ist, so lange atmosphärische Luft hinein, bis der Kolben wieder farblos ist, so erhält man freilich in der Auflösung nach dem Kochen eine kleine Reaction auf Salpetersäure, die aber gewiss wohl nur

davon herrührt, dass das im Kolben befindliche Wasser die gebildete salpetrige Säure auflöst.

Diese Krystalle sind es auch, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden, und sie werden sich immer bilden, wenn ein Ueberschuss von Stickstoffoxyd gegen atmosphärische Luft und schweflige Säure sich in denselben befindet.

Die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure verhält sich so analog der rothen rauchenden Salpetersäure, dass es wohl nicht unwahrscheinlich ist, dass letztere besser als eine Auflösung von salpetersaurem Stickstoffoxyd in Salpetersäure zu betrachten ist, wofür auch wohl die Thatsache von GAY-LUSSAC spricht, dass durch Vermischen der rothen rauchenden Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure Krystalle entstehen, die wohl unstreitig schwefelsaures Stickstoffoxyd sind. Destillirt man die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure, so geht, wie erwähnt, zuerst die überschüssige Schwefelsäure über, und dann diese conc. Auflösung, die ohne Zersetzung mehrmals destillirt werden kann. Erhitzt wird diese conc. Auflösung gelb; wird sie mit Wasser verdünnt, so wird sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, je nach der Wassermenge, wie die rauchende Salpetersäure, in eine grüne, blaue und farblose Flüssigkeit verändert. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure, können durch blosse Verdünnung mit Wasser nicht vollständig zerlegt werden; denn die verdünnten Auflösungen beider, noch so lange aufbewahrt, entfärben die Auflösung des übermangansauren Kalis. Durchs Erhitzen wird aber aus beiden Verdünnungen das Stickstoffoxyd ausgetrieben, nur bei der der rauchenden Salpetersäure schneller. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure können durch blosses Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure oder Salpetersäure dargestellt werden.

Man verdünnte reine englische Schwefelsäure so lange mit Wasser, bis sie ein spec. Gew. von 1,2 hätte (von welcher Concentration sie gewöhnlich aus den Bleikammern abgelassen wird), und versetzte einen Theil derselben mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd, einen Theil mit einer Auflösung desselben in Schwefelsäure, einen Theil mit reiner Salpetersäure und einen Theil mit rauchender Salpetersäure. Darauf erhitzte man jeden Theil besonders in einer Retorte so lange, bis Schwefelsäure überdestillirte, wobei man immer im Rückstand reine Schwefelsäure behielt, jedoch musste man, namentlich beim Zusatz von Salpetersäure, so lange erhitzen, dass die zurückbleibende Schwefelsäure ein spec. Gew. von 1,84 hatte. Selbst wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Salpetersäure mengt und das Gemisch bei sehr gelinder Hitze erhitzt, erhält man im Rückstand fast reine Schwefelsäure. Mengt man die concentrirten reinen Säuren mit einander, so dass keine Erwärmung

stattfindet, und lässt das Gemenge mehrere Wochen stehen, so scheint auch keine Zersetzung stattzufinden; mengt man grössere Quantitäten schnell, so bildet sich eine Spur schwefelsaures Stickstoffoxyd, was wohl von der Erwärmung herrührt. Erhitzt man das Gemenge aber schnell in einer Retorte, so erfolgt eine Zersetzung, der Hals der Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen, und es destillirt zuerst eine salpetersäurehaltige, dann eine reine Schwefelsäure über, und im Rückstand bleibt Schwefelsäure, die schwefelsaures Stickstoffoxyd aufgelöst enthält. Ist die Schwefelsäure durch organische Substanzen gefärbt, und entfärbt man sie so, dass man sie erhitzt und tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, so wird sie durch schwefelsaures Stickstoffoxyd verunreinigt.

Hiernach müsste die Schwefelsäure frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffs im Handel vorkommen, wenn sie ein spec. Gewicht von 1,84 hat, von welcher Stärke sie jedoch selten vorkommt und nur mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt sein, wenn sie durch Salpetersäure entfärbt ist. In neueren Zeiten wird die Schwefelsäure in Blasen aus Platin concentrirt, die so eingerichtet sind, dass fortwährend verdünnte Schwefelsäure zu der concentrirteren fliesst, und dies ist vielleicht Ursache, dass sich dann schwefelsaures Stickstoffoxyd bildet, das dann nicht mehr abdestillirt. (*Pogg. Ann. L. p.* 161—174.)

Beobachtung bei Darstellung des doppelt-chromsauren Silberoxyds, von Zeller.

Bei Wiederholung des im Centralbl. 1838 S. 40 beschriebenen Versuches von Warrington beobachtete der Verf. Folgendes:

Eine Lösung von 5 Drachmen doppelt-chromsaurem Kali in $7\frac{1}{2}$ Unzen Wasser, mit 5 Drachmen engl. Schwefels. vermischt und mit einem $6\frac{1}{2}$ Dr. wiegenden Silberblech in Berührung gebracht, schied zwar sogleich ein dunkelscharlachrothes, pulveriges Salz aus, das nach einiger Zeit eine krystallinische Form annahm, allein es haftete so fest auf dem Metall, dass es nur durch Abkratzen entfernt werden konnte, dadurch nur als ein unansehnlicher, zusammenhängender Niederschlag erschien und auch nach 2—3 Wochen nicht mehr als 5 Scrupel betrug. Diese langsame Zersetzung lag wohl zum Theil auch darin, dass der pulverige Niederschlag das Metall so dicht belegte, dass die fernere Aufeinanderwirkung gehindert wurde, wenn nicht fortwährend der Niederschlag wieder entfernt wurde. Auch die Farbenwandlung der Flüssigkeit ging in gleichem Verhältniss langsam und erschien nach 14 Tagen immer noch gelbbraun. Nachdem man aber der Mischung noch

4 Unzen Wasser zugesetzt und sie in die Sonne gestellt hatte (im Monat Junius bei + 22° R. im Schatten), so schied sich in eben so viel Stunden, als vorher Wochen, die doppelte Menge an Silbersalz aus, in schönen dunkelcarmoisinrothen, glimmerartig glänzenden Blättchen, welche dem Silber nur locker anhingen und daher leicht und unbeschadet ihrer Form abgestreift werden konnten. Sie erneuerten sich so lange, bis die Flüssigkeit nach 2 — 3 Stunden dunkelgrasgrün geworden. Aus ihr setzte sich noch beim Verdampfen ein braungelbes Pulver ab, ehe der Chromalaun in seinen schönen, dunkelamethystrothen Octaëdern anschoss.

Eine gleiche Mischung wie die obige, nur mit der doppelten Menge Wasser, sogleich der Sonne ausgesetzt, zeigte den gleichen raschen und günstigen Erfolg. (*B. R. XXI. p.* 250 — 252.)

Ueber ächten Meccabalsam, von Landerer.

Ein Araber erzählte dem Verf. hierüber Folgendes: Theils in der Umgegend von Jerusalem, Bethlehem, als auch in Jericho und am todten Meere werde diese Balsampflanze, **Balscham** genannt, von den Sarazenen und ganz besonders von den Klostergeistlichen mit besonderer Umsicht gepflanzt und gepflegt. Diese niedliche Pflanze soll eine Höhe von circa 2 Fuss erreichen und die Luft mit den köstlichsten Balsamdüften füllen. Je kleiner und zarter die Pflanze, desto auserlesener und wirksamer soll der daraus erhaltene Balsam sein. Alle Theile der Pflanze schwitzen einen wohlriechenden, klebrigen Saft aus, dessen Menge durch Anritzen derselben mittels ganz kleiner eiserner Instrumente oder auch durch Fischgräten ungemein vermehrt werde, jedoch unterscheide sich der durch künstliche Hülfe hervorquellende von dem in Folge natürlicher Fülle der Pflanzen ausschwitzenden Safte durch schwerere Schmelzbarkeit, durch einen bittern und brennenden Geschmack, so wie durch seine dunklere Farbe. Der ächte Balsam finde sich nur in kleinen, vollkommen klaren, durchsichtigen, glasglänzenden Tropfen im Innern der Blüthen. Dieser Schweiss der himmlischen Pflanze werde mittels spitzer Instrumente aus der noch nicht völlig geöffneten Blume vor Sonnenaufgang gezogen und einige Zeit in den Schatten gestellt, wodurch er eine ganz blassgelbe Farbe erhalte, jedoch seinen ausgezeichneten Geruch beibehalte.

Dieser ächte Balsam werde nur selten zum Kauf ausgeboten und sei theils für den Pascha als ganz besonders als Opfergeschenk, um auf Mahomeds Altären verbrannt zu werden, bestimmt und werde in Jerusalem, wohin man selben in den Osterfeiertagen bringe, von den Chatzis (d. i. Wallfahrern) mit 80 — 100 Piaster per Drachme bezahlt.

Um Vieles geringer an Geruch und Heilkräften sei der Balsam, welchen man aus den schon geöffneten Blüthen, als auch aus der Frucht und Rinde erhalte. Nach dem Abfallen der Blüthe bilde sich eine kleine Frucht von der Grösse einer Erbse, die in ihrem Innern ein Mark enthalte, welches, im Falle es zeitig genug geöffnet werde, Balsam ausfliessen lasse; versäume man aber diese Zeit, so bilde sich aus dem Balsam ein Harz, das ebenfalls zur Bereitung einer geringern Sorte Balsams verwendet werde, indem man es mit dem Oele der Jerichorose destillire, worunter wahrscheinlich eine Digestion zu verstehen sein dürfte. Ausserdem benutze man noch mehrere andere Oele und Harze, so wie auch Terpentin aus Chios, um durch Zusammenschmelzen, theils mit den Balsamfrüchten, theils mit der Rinde eine andere Sorte Meccabalsam zu produciren, und diese letztere Sorte werde auf den Bazaren in Kairo und Jerusalem getroffen und für 8—10 Piaster die Drachme verkauft. *(B. R. XXI. p.* 243—246.)

Ueber ein Gummiharz von *Nerium Oleander*, von Landerer.

Diese, höchst wahrscheinlich als krankhaftes Secret, aber nicht sehr selten auf Blättern und Früchten des Oleanders vorkommende Substanz hat die Consistenz eines dicken Terpentins, ist durchscheinend, sehr klebrig; beim Kauen löst sie sich zum grössten Theil auf und verursacht ein äusserst heftiges Brennen im Munde. In Weingeist war sie nur zum Theil löslich, völlig unlöslich in Aether. Die weingeistige Lösung zeigte einen ausserordentlich bittern und zugleich scharfen Geschmack, der bei Zusatz von Wasser noch mehr hervortrat, wodurch ein Theil des Harzes als Klümpchen, die sich an den Wandungen des Glases fortsetzten, gefällt wurde. Beim Verdampfen der weingeisthaltigen Flüssigkeit entwickelten sich unter storaxähnlichem Geruche auf die Augen schmerzhaft wirkende und starke Thränenabsonderung erzeugende Dämpfe. Der erhaltene Rückstand hatte eine bräunliche Farbe und besass den bitterscharfen Geschmack im hohen Grade. Beim Behandeln mit Wasser trennte sich das Secret in einen darin löslichen, auf Lackmus sauer reagirenden Theil und in zurückbleibendes Harz. Drei Gran dieses Harzes mit etwas Mucilago vereint schüttete man einem kleinen, dreimonatlichen Hunde ein und nach Verlauf von einigen Minuten begann der Hund sich zu brechen, taumelte hin und her, stürzte später zusammen und erholte sich erst wieder nach mehreren Tagen. *(B. R. XXI. p.* 247 — 249.)

Untersuchung mehrerer Theile der *Cannabis sativa*, von S. Schlesinger.

Als Hauptresultate dieser nach der gewöhnlichen Methode geführten Analysen ergeben sich folgende;

Ausbeute an Extracten.

	Pollen.	Flores.	Folia (trocken).
Aetherisches Extract	7,5	20,0	30,0
Alkoholisches —	15,5	15,0	28,75
Wässriges —	18,0	35,0	68,50
Mit Lauge . . .	4,5	13,0	16,0
Mit Säure . . .	1,5	8,0	19,0
Pflanzenrückstand .	12,0	22,0	24,0
Verlust	1,0	7,0	13,75
	60,0	120,0	200,00

Bestandtheile des Pollens.

Harz in Aether und Weingeist löslich . .	5,0
Wachs	2,5
Schleimzucker	14,0
Harz in Weingeist löslich	1,5
Gummi mit basisch phosphorsaurem Natron .	15,5
Bassorin	2,5
Pollenin in Aetznatronlauge löslich	4,5
Kalk, Magnesia, Eisen	1,5
Rückstand, in Aetznatron unlösliches Pollenin	12,0
Verlust	1,0
	60,0

Flores.

Chlorophyll in Aether löslich	20,0
Chlorophyll in Alkohol löslich	7,5
Farbestoff	7,5
Extractivstoff mit basisch phosphors. Natron und salzs. Kalke	26,0
Bassorin	9,0
Pflanzeneiweiss	13,0
Phosphorsaurer Talk, Kalk und Eisen	8,0
Faser	22,0
Verlust	7,0
	120,0

Folia, bei + 75 R. getrocknet.

Farbiger Bitterstoff mit Spuren von salzsaurem Kalk	2,5
Chlorophyll in Aether löslich	9,5
Chlorophyll in Alkohol löslich	18,75
Grüner harziger Extractivstoff	10,0
Farbestoff mit Kalksalz	20,3
Gummiges Extract mit salzsaurem Kalk	38,9
Kalkmalat mit Extractivstoff	13,55
Extractivstoff	13,75
Pflanzeneiweiss	16,0
Kalk, Magnesia und Eisen	19,0
Pflanzenfaser	24,0
Verlust	13,75
	200,00

(*B. R. XXI. p.* 190—208.)

Ueber die Reaction der Eisenoxydsalze auf Morphin, von J. Fuchs.

Nicht alle Eisenoxydsalze geben nach des Verf. Versuchen die bekannte *blaue* Färbung mit Morphin, wie sich aus Folgendem ergiebt:

Das essigsaure, salzsaure und salpetersaure, so wie auch das reine Morphin mit Eisenchlorid-, so wie auch mit salpeters. Eisenoxyd-Auflösung zusammengerieben, wurden sogleich schön blau gefärbt, die Farbe verschwand aber bald wieder, indessen auf Zusatz einer neuen Menge des Eisensalzes kam sie wieder bleibend zum Vorschein. Die blaue Farbe, welche das salzsaure Morphin mit Eisenchlorid erzeugte, ging später ins Grüne über.

Mit schwefelsaurem Eisenoxyd gab das salzsaure, das salpetersaure, so wie das reine Morphin gleichfalls eine schöne dunkelblaue Farbe, die aber auch eine Neigung hatte ins Grüne überzugehen, was vorzüglich beim salpetersauren Eisenoxyd beobachtet wurde.

Das essigsaure Morphin hingegen färbte sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd licht gelbgrün, und bei Vermehrung des Reagens schmutzig dunkelgelbgrün.

Mit Eisenjodid zusammengerieben erlitten die genannten Morphinsalze anfangs keine bedeutende Veränderung, nach mehrstündigem Stehen bildeten sich schöne Krystalle von jodwasserstoffsaurem Eisenoxyd,

Mit essigsaurem Eisenoxyd gaben die Morphinsalze keine andere Farbe

als die rothe, welche das Reagens schon an sich hatte. Ebenso mit citronensaurem Eisenoxyd.

Mit weinsaurem Eisenoxyd bildeten die Morphinsalze sogleich einen weissen Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit war gelb gefärbt.

Mit oxalsaurem Eisenoxyd gab das essigsaure Morphin sogleich eine schöne violette Färbung, die nach Zusatz einer neuen Menge des Reagens intensiver wurde. Das salzsaure Morphin zeigte mit demselben Reagens nur eine gelbgrüne Färbung; ebenso das salpetersaure Morphin. (*B. R. XXI, p.* 265 — 268.)

Ueber Zersetzung der Benzoësäure durch Chlor und Brom und ein Nebenprodukt bei Bereitung der Chlorzimmtsäure, von Dr. C. Herzog.

Leitet man trocknes Chlorgas in trockne Benzoësäure, so findet eine Einwirkung im Schatten nur sehr langsam statt; dem Einflusse des Sonnenlichtes aber ausgesetzt, verändert sich dieselbe je nach der angewandten Menge in kürzerer oder längerer Zeit (12 — 48 Stunden) in eine feuchte, zähe, klebrige, etwas röthliche Masse. Behandelt man diese mit einer Lösung von kohlensaurem Kali in der Kälte, so löst sich dieselbe unter starkem Aufbrausen zu einer braunrothen Flüssigkeit, indem sich ein Theil der braunrothen Substanz absetzt, welche an der Luft harzig wird und einen ganz eigenthümlichen, der Benzoë entfernt ähnlichen Geruch besitzt. Man entfärbte die Flüss. durch Thierkohle, worauf, nachdem verdünnte Salpetersäure zugesetzt war, ein völlig weisser krystallinischer Niederschlag entstand. Auf einem Filtrum gesammelt, wurde derselbe sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis durch Silberlösung nicht die leiseste Opalisirung mehr zu erkennen war.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist farb- und geruchlos, von etwas brennendem Geschmack, schmilzt bei 98° C., ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt dieselbe wie Benzoësäure; die alkoholische Flüssigkeit efflorescirt leicht blumenkohlähnlich über die Ränder der Gefässe hinaus. Sie enthält Chlor so innig in ihrer Zusammensetzung, dass man dasselbe erst nach dem Schmelzen mit Kali durch Silbersolution nachweisen kann. Der braunrothe Körper enthält ebenfalls Chlor, jedoch ist dieses auch erst nach einer gleichen Behandlung mit Kali zu entdecken.

Brom, welches man in verdichtetem Zustande auf Benzoësäure in einem

mit Glasstöpsel versehenen starken Gefässe einwirken lässen kann, indem man es den Sonnenstrahlen aussetzt, wirkt rascher als das gasförmige Chlor bei gewöhnlichem Luftdrucke, und die dabei statt findenden Erscheinungen sind etwas verschieden. Die Masse ist, nachdem man das überschüssige Brom an der Luft verdunsten lässt, härter, bröcklich und gelb. Beim Uebergiessen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali löst sie sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen, jedoch unter Abscheidung eines grünlichen öligen Körpers, der an der Luft fest und harzig wird, einen ähnlichen Geruch wie der obige besitzt und Brom innig gebunden enthält. Die Säure, welche sich aus der mit Thierkohle behandelten Flüssigkeit durch Salpetersäure abscheidet, ist in ihren äusseren und chemischen Eigenschaften der Chlorverbindung analog.

Bei Darstellung der Chlorzimmtsäure in grösserer Quantität wurde gefunden, dass sich auch hierbei neben dieser noch eine andere Substanz bildet, welche einen eigenthümlichen kampherartigen Geruch besitzt und sich bei Behandlung der Säure mit kohlensaurem Kali als ein weisser öliger Körper abscheidet. Digerirt man die Flüssigkeit mit Thierkohle, so nimmt diese denselben auf und man kann ihn dann aus der Kohle mittels Alkohol wieder trennen.

Er ist im Wasser sehr schwer-, leicht aber in Alkohol löslich; aus letzterem wird er durch Wasser gefällt. Gegen Lackmuspapier verhält er sich indifferent. Durch Silbersolution wird nur nach vorheriger Behandlung mit Aetzalkalien und Glühen Chlor angezeigt.

Die reine Chlorzimmtsäure ist geruchlos. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 15 — 18.)

Verhalten der Alkaloide zu Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsalpeters.) nach G. Kemp.

Die Auflösungen der Alkaloide in Alkohol von 0,80 sp. Gew. (Narkotin in Aether) verhalten sich zu Pikrinsalpeters. folgendergestalt:

Name des Alkaloids.	Verhalten zur Kohlenstickstoffsäure.	Der Niederschlag ist auflöslich in	Der Niederschlag unauflöslich in	Bemerkungen.
Chinin	reichlicher Niederschlag gelb	Salzsäure	Salpetersäure Schwefelsäure Essigsäure	Die Verbindung ist pulverig höchst schwer krystallisirbar; durch Salpeters. wird die Farbe des Niederschlags nicht verändert; durch Ammoniak und Kali wird sie gelbbraun.
Cinchonin	reichlicher Niederschlag gelb		Salpetersäure Schwefelsäure Salzsäure Essigsäure	Die gelbe Farbe des Niederschlags wird durch Salpeters., Schwefels. und Salzs. weiss. Aus einer Auflösung des Cinchonins in heissem Alkohol erzeugt die S. einen kryst. N.
Brucin	reichlicher N. von bedeutend dunklerer Farbe	Salpeters., Salzs., Essigs. mittelmässig auflöslich		Der Niederschlag nimmt mit Salpetersäure zugleich eine blutrothe Farbe an.
Strychnin	der Niederschlag weniger reichlich und heller als beim Brucin	Salpetersäure Salzsäure	Schwefelsäure Essigsäure	Der aus der alkoholischen Solution erzeugte N. ist in Essigsäure sehr unauflöslich. Aus einer Auflösg. des Strychnins in heissem Alkohol bildet die Säure erst beim Abkühlen schöne gelbe Krystalle.
Morphin	keine Trübung			
Narkotin	keine Trübung			
Codein	unbedeutender gelber N.			
Veratrin Solanin Coniin Emetin	keine Trübung			
Oxyacanthin	reichlicher gelber Niederschlag	Salpetersäure	Schwefelsäure, Salzs., Essigs.	Die gelbe Farbe wird durch Salpeters. ins Braune umgeändert. *(B. R. XXI. p.* 164—169.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Meconiums, von J. F. Simon. Das Meconium ist grün, zähe und klebrig; es quillt in Wasser zu einer voluminösen Masse auf, in welcher unter dem Mikroskop sich eine grosse Menge Epitheliumzellen und runde Körperchen, von denen einige an ihrer platten Form für entfärbte Blutkörperchen zu halten waren, zeigen. Ausserdem erkennt man viele kleine mikroskopische Krystalle (rhombische Tafeln), welche Cholesterin sind. Der Geruch des Meconiums ist unbedeutend, nicht unangenehm, der Geschmack fade, ganz schwach süsslich. Aether zieht aus dem Meconium ein festes weisses Fett, wahrscheinlich reines Cholesterin. Alkohol eine kleine Menge extractiver Materie und an dem Geschmack zu erkennenden Gallenharzes; wässriger Alkohol Käsestoff, dem Picromel beigemengt ist. Aus dem Rückstande zieht durch Schwefelsäure angesäuerter Alkohol noch grünen Gallenfarbstoff. 100 Theile trocknes Meconium bestehen aus: Cholesterin 16,00, extractive Materie und Gallenharz 10,400, Käsestoff 34,00, Picromel 6,00, Gallengrün 4,00, Zellen, Schleim, vielleicht auch Eiweiss 26,00. *(Arch. der Pharm. XXII. S. 39.)*

Oleum Joliffiae americanae, durch Batlay aus Madagascar mitgebracht, das ausgepresste Oel der Fruchtschale (nicht der Körner) einer Cucurbitacee, ist sehr scharf und ein heftiges Hautreinigungsmittel. *(Fror. n. Notiz. No. 291.)*

Einen *Syrupus smilacis asperae* bereitet Donovan auf folgende Weise: 6 Pfd. der Wurzel werden durch Stossen im Mörser von der Rinde befreit und diese zugleich gepulvert. Dies setzt man fort, bis durch Sieben 3 Unzen feines Wurzelrindenpulver abgesondert sind. Dieses Pulver wird 48 St. lang mit 6 Unzen *spir. vini rectif.* digerirt und die Tinctur durchgeseiht. Der holzige Wurzeltheil wird gröblich zerkleinert und mit einem Quart Wasser bis zur Hälfte eingekocht, das Decoct noch kochend auf die Rückstände früherer Operationen gegossen, 4 St. in Digestion gestellt, abgepresst und durchgeseiht. Decoct und Tinctur werden nun vereinigt und per Pinte Flüss. mit 29 Unzen Zucker versetzt. Durch Erwärmung wird die Auflösg. des Zuckers unterstützt und zugleich ein Theil des Weingeistes ohne Abscheidung von Harz verjagt. Man dampft auf 3 Unzen ein, filtrirt und setzt wieder 3 Unzen Wasser zu. 1 Unze dieses braunen, angenehm riechenden und schmeckenden Syrups entspricht also 1 Pfund der Wurzel. *(Dubl. medic. press. No. LXIV.)*

Oxymel Aeruginis. Dass Kupferoxydsalze beim Erhitzen mit Honig reducirt werden und einen kupferoxydulreichen Niederschlag (nach Donovan metall. Kupfer?) absetzen, daher denn auch das mit Anwendung von Wärme bereitete *Oxym. aerug.* braun statt grün aussieht, ist bekannt. Donovan fand, dass so dargestelltes *Oxym. aerug.* nur frisch Kupfer (Kupferoxydul) suspendirt halte, in der Ruhe dies aber auch vollständig fallen lasse, ein altes *Oxym. aeruginis* fand er vollkommen kupferfrei. — Dem lässt sich vorbeugen, wenn man in der essigsauren Lösung des Grünspans ohne alle Erwärmung deren doppeltes Gewicht alten festen Honig auflöst. Man erhält dann ein schön grünes, grün bleibendes und alle Wirkungen des Grünspans zeigendes Mittel. *(Dubl. medic. press. No. LXII.)*

Darstellung reinen Eisenvitriols. F. Boudet empfiehlt Folgendes aus den Methoden des neuen Code, v. Bonsdorffs und Berthemots gewissermassen combinirtes Verfahren: Man bringe 330 Grm. Schwefelsäurehydrat in eine steinerne Schüssel, verdünne sie mit 1000 Grm. Wasser und füge nach und nach unter Umrühren 200 Grm. reine Eisenfeile hinzu. Ist alles Aufbrausen vorbei, so giesst man Alles in einen eisernen Kessel und kocht schnell bis 35° B. ein, giesst dann auf Filter, welche mit verdünnter Schwefels. befeuchtet sind, sammelt die Flüss. in einer steinernen Schüssel, welche vorher mit 12 Grm. Schwefelsäurehydrat und eben so viel Wasser benetzt worden ist, rührt um und lässt krystallisiren. Die Krystalle lässt man auf Glastrichtern abtropfen, trocknet sie schnell und hebt sie in ganz trocknen Gläsern auf, wo sie ihre schöne, ganz hellblaue (fast weisse) Farbe lange behalten. *(J. de Pharm.* 1840. *Févr. p.* 110—112.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



8. August 1840. №. 32.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Versuche über Kermes und Goldschwefel, von F. Jahn.

1. *Der Verf.* hat sich überzeugt, dass die sehr geringe Ausbeute an Kermes, welche Manche nach dem Verfahren der *Pharm. bor.* erhielten, nur dem wechselnden Trockenheitsverhältniss des zur Mischung zu verwendenden kohlensauren Natrons zuzuschreiben ist.

Das gewöhnliche verwitterte kohlensäure Natron ist noch nicht gehörig ausgetrocknet, sondern es verliert noch beim Erhitzen, indem es schon in gelinder Wärme noch in seinem Krystallwasser zu unvollkommner Schmelzung kommt, eine beträchtliche Menge von Wasser. 7 Unzen in solcher Weise anscheinend gehörig getrocknetes kohlensaures Natron verloren aber beim ferneren Austrocknen in einem eisernen Tiegel, wobei fast bis zum Glühen erhitzt wurde, noch 3 Unzen an Gewicht.

Während man nun in zwei Arbeiten aus einer in dem Verhältniss, wie es die Pharmacopöe vorschreibt, und in derselben Quantität zusammengesetzten Mischung mit dem erwähnten für trocken gehaltenen kohlens. Natron jedesmal nur etwas mehr als 3 Drachmen Kermes (also aus 8 Unzen metallischen Spiessglanzes) erhalten hatte, lieferte eine mit in der angegebenen Weise völlig entwässertem Natron bereitete Hepar sogleich beim ersten Auskochen schon eine Quantität von 10 Drachmen sehr schön braunroth gefärbten Kermes, so dass in drei Mal wiederholten Auskochungen mit ersterem zusammen 23 Drachmen erhalten wurden. Es hätte aus dieser Hepar indessen immer noch mehr Kermes erhalten werden können, wenn das Auskochen noch ferner fortgesetzt worden wäre, allein man zweifelte, weil nämlich der

in letzten Abkochungen erhaltene Kermes ein ziemlich aufgequollenes Ansehen und eine mehr gelbbraune Farbe besass, so dass er auch ungleich schwierigrer als der erste ausgewaschen werden konnte, ob dieser zuletzt erhaltene wirklich oxydhaltiger Kermes sei. Als aber derselbe, nachdem er etwas abgetrocknet war (welches allerdings auch längere Zeit als bei dem zuerst erhaltenen erforderte), noch halbfeucht mit heissem Wasser wieder angerührt und nun, aufs Filter gebracht, wiederholt mit Wasser ausgesüsst worden war, bot er nicht mehr das aufgequollene Ansehen dar, und es entwickelte sich daraus nicht Schwefelwasserstoffgeruch beim Uebergiessen mit wässriger Weinsteinsäure, sondern er erwies sich im Gegentheil durch die starke gelbrothe Fällung, welche das damit gekochte und wieder abfiltrirte weinsaure Wasser durch Schwefelwasserstoffwasser erlitt, als eben so stark oxydhaltig, als der bei erster Abkochung erhaltene.

2. In einigen pharmaceutischen Zeitschriften ist die Rede davon gewesen, dass man aus Schlippe'schem Salz mitunter sehr feurig roth, mitunter aber auch fast braun wie Kermes gefärbten Goldschwefel erhalte.

Veranlasst durch die später als ungegründet erwiesene Vermuthung, als ob durch längeres oder kürzeres Schmelzen des vorgeschriebenen Gemenges von kohlensaurem Natron, Schwefel, Schwefelspiessglanz und Kohle verschiedener Einfluss auf die zu erlangenden Krystalle des Schlippe'schen Salzes und den daraus zu fällenden Goldschwefel sich geltend mache, wurden solche Mischungen in verschiedener Weise in Fluss gebracht und darin erhalten.

Wenn man nun auch fand, dass hierdurch, das Schmelzen mag längere oder kürzere Zeit hindurch betrieben werden, jederzeit Schlippe'sches Salz gewonnen wird, so fällt doch die ganze Quantität desselben, je nach den verschiedenen Hitzgraden, wegen der nebenbei entstehenden Produkte, ganz verschieden aus, ja in einigen näher zu beschreibenden Fällen erhält man neben Schlippe'schem Salze ganz andere Krystalle. Bei gehöriger Vorsicht kann man aber aus jeder Hepar einen gänzlich von Einfach-Schwefelantimon (welches die Ursache der braunen Farbe des Goldschwefels ist) freien Goldschwefel erhalten. Der Oxydgehalt des Goldschwefels ist ebenfalls nur Folge von unachtsamer Behandlung, wie sich aus Folgendem ergeben wird.

Nach der *Pharm. Boruss.* soll die vorgeschriebene Mischung bei mässigem Feuer in Fluss gebracht werden, und man erhält, wenn man den Zeitpunkt richtig einhält, in welchem die Masse ruhig zu fliessen anfängt und nicht bedeutend mehr aufwallt, aus einer solchen Hepar, in welcher die letzten Antheile von Kohle noch nicht völlig verbrannt sind, die grösste Menge von Schlippe'schem Salze. Treibt man aber die Erhitzung bis dahin, wo dieses Aufwallen ganz nachlässt und keine brennbaren Dämpfe von Koh-

lenoxydgas mehr entweichen, so erhält man schon eine verhältnissmässig geringere Menge von Schlippe'schem Salze, und es erscheint beim Erkalten der Lauge aus einer solchen Hepar eine ziemlich beträchtliche Menge von Einfach-Schwefelantimon als braunrother Absatz in der Flüssigkeit. Wird die Erhitzung und Schmelzung der Hepar noch weiter getrieben, so sprühen jetzt weissleuchtende Funken von verbrennendem Antimonmetall hervor. Dieses Funkensprühen hat die Bildung von Antimonoxyd zur Folge, welches sich als weisser Rauch am oberen Theile des Tiegels und der Bedeckung anlegt. Nebenbei entwickeln sich Dämpfe von schwefliger Säure — eine Ausscheidung von Antimonmetallkörnern ist aber weder in einer solchen, noch in einer kürzern Zeit erhitzten oder in Fluss erhaltenen Hepar bemerkt worden. Aus einer in letzter Weise behandelten Hepar erhält man beim Auskochen eine Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten fast gallertartig erstarrt, und man muss sie noch mit vielem Wasser verdünnen, um sie vom ausgeschiedenen Einfach-Schwefelantimon abfiltriren und zum Krystallisirpunkt, bei welchem sich wiederholt eine grosse Menge von solchem Kermes absetzt, verdampfen zu können. Die Menge der somit erhaltenen Krystalle ist aber noch unbedeutender, als in der letztbeschriebenen Schmelzung, unter ihnen wurden einige Glaubersalzkrystalle, welche sich als solche schon durch ihr leichtes Verwittern zu erkennen geben, bemerkt.

Wenn sich nun hieraus ergiebt, dass die Menge des Schlippe'schen Salzes durch zu weit getriebenes Schmelzen der Hepar abnimmt und sich eine immer beträchtlichere Menge von Einfach-Schwefelantimon bildet, so muss dies Folge davon sein, dass sich, worauf schon Duflos aufmerksam gemacht und eine grössere Menge von Schwefel zu nehmen oder die Lauge später zuzusetzen vorgeschlagen hat, ein Theil des in die Mischung gehörigen Schwefels verflüchtigt; aber wie aus der Bildung der nicht unbeträchtlichen Menge von Antimonoxyd, wenn man die Hepar sehr lange in Fluss erhält, hervorgeht (von welchem man zwar keine Spur in den beim Erkalten der Lauge entstehenden Absätzen antrifft, wenn es vielleicht auch zum Theil in anderer Verbindung in dem in Wasser unlöslichen Theil der Hepar zurückbleibt); dieses Antimonoxyd wird, wenn Wasser hinzukommt, nicht wohl ohne Einwirkung auf das in der Mischung befindliche Schwefelnatrium bleiben, sondern es wird sich daraus jedenfalls Einfach-Schwefelantimon und Natron in grössern oder kleinern Mengen bilden.

Andere Krystalle neben Schlippe'schem Salze erhält man ferner noch, wenn man die Mischung, wie sie die Preuss. Pharmacopöe vorschreibt, nur unvollkommen erhitzt und nicht ordentlich zum Fluss kommen lässt, und zwar so, dass die Masse nur bis zum starken Zusammenbacken gelangt. Man mag sie in einem bedeckten oder unbedeckten Tiegel in der angegebenen

Weise behandeln, so erhält man, wenn diese Hepar aus dem Feuer genommen wird, eine durch die in grosser Menge und unzersetzt noch vorhandene Kohle schwarzgefärbte Masse. Wird dieselbe im feingepülverten Zustande mit Wasser digerirt, oder wird sie damit ausgekocht, so erhält man eine nur wenig gefärbte, durchs Filter laufende Flüssigkeit (welche aber ebenfalls beim Erkalten schon Kermes absetzt); diese Flüssigkeit reagirt alkalisch, mit Schwefelsäure zerlegt entbindet sich aus ihr, wie sich aus dem starken Aufschäumen im Verhältniss zu der geringen Menge des niederfallenden Goldschwefels ergiebt, neben Schwefelwasserstoff eine noch grössere Menge von Kohlensäuregas — es ist also noch kohlensaures Natron vorhanden, aber es hat sich schon Schlippe'sches Salz (die Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium) gebildet. Verdunstet man nach dem Absetzen des Kermes die Flüssigkeit zum Krystallpunkt, so erhält man, je nach der Dauer des Schmelzens, eine krümlige, undeutlich krystallinische Masse und ein in feinen Nadeln anschiessendes Salz, oder wenn man etwas länger schmilzt, schon mehr deutlich auskrystallisirtes Schlippe'sches Salz und Krystalle von der Form des Glaubersalzes, welche letzteren, so wie die in feinen Nadeln angeschossenen Krystalle, auch dem grössten Theile nach aus schwefelsaurem Natron bestehen, aber Schlippe'sches Salz und unterschwefligsaures Natron beigemengt enthalten.

Es ist nun aber bekanntlich angenommen worden, dass der beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron, Schwefelantimon, Schwefel und Kohle durch Verbindung des Schwefels mit dem Natrium freiwerdende Sauerstoff sofort sich auf die Kohle wirft und als Kohlensäure entweicht, ohne dass sich Antimonoxyd oder eine andere oxydirte Substanz in der Mischung bildet. Das durch den im Ueberschuss anwesenden Schwefel gebildete Dreifach-Schwefelnatrium verbindet sich alsdann, indem es an das vorhandene Einfach-Schwefelantimon seine 2 Atome Schwefel abtritt, mit diesem Dreifach-Schwefelantimon zu den Bestandtheilen des Schlippe'schen Salzes. Diese Theorie genügt völlig zur Erklärung der Entstehung dieses Doppelsalzes, allein gewiss wirft sich, wie sich aus der Bildung von Schwefelsäure und unterschwefligsaurem Salze ergiebt (das zur Arbeit verwendete kohlensaure Natron war ganz frei von Glaubersalz!), der frei werdende Sauerstoff des zu Natrium gewordenen Natrons zu Anfang des Processes auf den vorhandenen Schwefel, ebenso wird aber auch schon hier wohl etwas Antimonoxyd gebildet werden, welches darauf durch die Einwirkung des Schwefelnatriums, wenn Wasser hinzukommt, zu Schwefelantimon verwandelt wird und jedenfalls grösstentheils in der Gestalt von Crocus bei dem in kochendem Wasser unlöslichen Theil der Hepar zurückbleibt. Ein kleinerer Theil mag aber doch als Antimonoxydalkali in Auflösung gehen und dann bei fernerer Be-

rührung mit Schwefelnatrium, beim Verdampfen und Erkalten einer solchen Lauge, gefällt werden, wodurch die Kermesabsätze aus einer solchen Flüss. sich erklären lassen, wenn sie nicht dahin zu deuten sind, dass das in der Flüssigkeit befindliche Schlippe'sche Salz oder das unzersetzt vorhandene kohlens. Natron unzersetztes Einfach-Schwefelantimon beim Kochen auflöst und beim Erkalten wieder fallen lässt.

Die Reduction dieses gebildeten schwefels. und unterschwefligs. Salzes und des gebildeten Antimonoxyds erfolgt erst alsdann, wenn die Masse ruhig im Feuer zu fliessen beginnt, also gerade in dem Augenblicke, in welchem die grösste Menge von Schlippe'schem Salz, wie oben erwähnt wurde, erhalten wird, — man findet dann keine Spur von fremder Krystallisation mehr in dem aus solcher Hepar gewonnenen Salze, aber wegen des schon eingetretenen Schwefelmangels scheidet sich immer eine beträchtliche Menge von Einfach-Schwefelantimon aus der erkaltenden Flüss. aus.

Alle diese Krystallanschüsse, wie sie in einem oder dem andern der oben beschriebenen Grade der Schmelzung erhalten werden, es mag nun viel oder wenig Einfach-Schwefelantimon (Kermes) sich dabei mit abgeschieden oder darauf abgelagert haben, liefern, wenn sie in kaltem destillirten Wasser gelöst werden, wobei dieser Absatz unlöslich zurückbleibt, mit Säure zerlegt, sehr schön feurigrothen Goldschwefel. Uebergiesst man aber diese Krystalle, ohne sie von dem zugleich mit abgelagerten Kermes zu trennen, mit heissem Wasser, oder macht man die Auflösung derselben heiss, so löst sich in derselben der grösste Theil des noch feuchten Kermes wieder, und wenn nun diese heisse Auflösung mit Säure zerlegt wird, so fällt mit dem daraus zu erhaltenden reinen Goldschwefel zugleich das aufgelöste Einfach-Schwefelantimon nieder, welches dann dem Niederschlag, je nach der Quantität, in welcher es gegenwärtig ist, eine sehr stark dunkelbraune Farbe ertheilen kann.

In keiner Weise ist es jedoch möglich gewesen, oxydhaltigen Goldschwefel oder oxydhaltigen Kermesabsatz aus solchen Flüssigkeiten zu erhalten. Man erinnerte sich nun, dass die Bereitung jenes Goldschwefels mit Oxydgehalt in die Sommerzeit gefallen war, dass man denselben auf dem Boden des Hauses unter dem Dache getrocknet hatte, dass dagegen das Trocknen der spätern Goldschwefelproben auf einem erwärmten Stubenofen vorgenommen worden war, und dass namentlich, weil man in kleinerer Menge gearbeitet hatte, das Trocknen schon wegen des letztern Umstandes in ungleich kürzerer Zeit vorgegangen war. Durch die längere Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft konnte das Präparat oxydhaltig geworden sein. — Es wurde deshalb Goldschwefel und oxydfreier Kermes längere Zeit der Luft in feuchtem Zustande ausgesetzt, schon nach Verlauf von 8 Tagen, oft selbst nach 24 Stunden, fand man solche Niederschläge oxydhaltig. Auch aus einer

Auflösung von Schlippe'schem Salze, welche nach einer davon gewonnenen Probe einen Goldschwefel lieferte, welcher keine Spur von Oxyd an Weinsteinsäure abtrat; erhielt man nach vierteljährigem Stehen im offenen leichtbedeckten Glase von selbst kermesähnlich ausgefällten oxydhaltigen Goldschwefel.

Aber besonders merkwürdig ist es, dass feurigrother Goldschwefel aus schön krystallisirtem Schlippe'schen Salze, welcher nach dem Trocknen durchaus keinen Oxydgehalt zeigte, nachdem er etwa zwei Monate lang in einem nicht ganz damit gefüllten, aber doch luftdicht verschlossenen Glase gestanden hatte, schon so viel Sauerstoff in sich aufgenommen hatte, dass verdünnte Weinsteinsäure nach dem Kochen damit sich durch Zusatz von Ammoniumsulphhydrat röthlichgelb trübte.

Zur Verbesserung solchen braungefärbten Goldschwefels ist vor einiger Zeit von Stickel vorgeschlagen worden, man solle denselben in Aetzlauge unter Zusatz von Schwefel lösen und diese Auflösung durch Säure fällen, wodurch ein viel schöner gefärbtes Präcipitat erhalten werde. Auf diesem Wege ist es aber, man mochte viel oder wenig Schwefel zusetzen, nicht möglich gewesen, ein dem aus Schlippe'schen Salze dargestellten nur einigermassen ähnliches Produkt zu erhalten. Der in solcher Weise erhaltene Goldschwefel enthält, wie natürlich, eine bald grössere, bald kleinere Menge von Schwefelmilch beigemischt, und es wurde der Schwefelgehalt in solchem Goldschwefel schon zu 60 und 70 p. c. angetroffen. Die Ursache dieses bedeutenden Schwefelgehalts beruht bekanntlich auf dem in solchen Flüss. überschüssig vorhandenen Schwefelkalium, weshalb auch der auf nassem Wege durch Eintragen eines Gemenges von Schwefelantimon und Schwefel in Aetzkalilauge (welches Verfahren noch die ältere Preuss. Pharmacopöe von 1827 vorschreibt) und sofortiges Präcipitiren hieraus bereitete Goldschwefel in keinem Falle ein Schwefelantimon mit bestimmtem Schwefelgehalt darstellt, sondern sich ganz wie der nach oben verbesserte Goldschwefel verhält.

Wenn man versucht, solchen braungefärbten Goldschwefel dadurch zu verbessern, dass man ihn ohne Zusatz von Schwefel in Aetzkalilauge löst, so bleibt, indem sich der grösste Theil des Goldschwefels löst, eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelblich oder graulichweiss gefärbten Rückstandes, welcher dem grössten Theile nach aus basischem Antimonoxydkali mit Schwefelantimon vermischt, besteht und deshalb eine Art von Crocus darstellt. Fällt man nach Absonderung dieses unlöslichen Körpers die Lauge durch Schwefelsäure, so erhält man ein sehr schön rothes, im hohen Grade dem Goldschwefel aus Schlippe'schem Salze ähnliches Schwefelantimon. Aber auch wenn dies Präcipitat sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden war, tritt es an Weinsteinsäure, mit welcher es gekocht wird, eine beträchtliche Menge

von Antimonoxyd ab, ohne dass sich seine Farbe verändert und eine Untersuchung auf das Verhältniss des Schwefels zu dem Antimon in solchem bis zum Erschöpfen mit weinsaurem Wasser gekochten Goldschwefel lieferte das Resultat, dass derselbe nicht, wie man vermuthet hatte, ebenfalls mehr Schwefel, als ihm gehöre, enthalte, sondern dass er im Gegentheil trotz seiner etwas blassen rothen Farbe eine geringere Quantität Schwefel, als der aus *Schlippe*'schem Salze enthält. Dieser Schwefelgehalt betrug nach mehrfältigen Versuchen im Durchschnitt nur 33 p. c. Auch er ist also ein von dem aus Schlippe'schem Salze erhaltenen Goldschwefel ganz verschiedenes Produkt, und auf solchem Wege kann also ebenfalls solch braungefärbter Goldschwefel nicht verbessert werden.

3. Zur Beurtheilung der Güte und chemischen Reinheit des officinellen Goldschwefels und des Kermes wird in manchen Lehrbüchern und Arzneimittel-Prüfungslehren vorgeschlagen, man solle diese Präparate erhitzen, ihre völlige Verflüchtigung sei ein Beweis ihrer Reinheit. — Es sind vom Verf. über diesen Gegenstand vielfache Versuche sowohl in verschlossenen Glasröhren wie in offenen Schalen und auf Glastafeln unternommen worden, aber auch der ganz reine aus Schlippe'schem Salze bereitete Goldschwefel verflüchtigt sich nicht vollkommen. Unter Ausschluss der Luft erhitzt, bleibt vom Goldschwefel, wie bekannt, unter Verflüchtigung und Sublimation eines Antheils Schwefel, schwarzes Einfach-Schwefelantimon zurück. Dieses verhält sich selbst in starker und langer Glühhitze unverändert. Erst wenn es sehr heftig geglüht wird, giebt es noch etwas mehr Schwefel aus, und es schien wenigstens so, als verflüchtige sich etwas Antimonmetall, welches sich aber sogleich über der glühenden Stelle der Glasröhre wieder anlegt. Macht man die Probe in einer offenen Glasröhre, so verflüchtigt sich nach Ausgabe des überschüssigen Schwefels nach und nach etwas Antimonoxyd, welches sich als weisser Anflug oben anlegt, es gehört aber schon sehr starke Glühhitze dazu, eine geringe Menge von Schwefelantimon gänzlich zu oxydiren — es bleibt sogar noch lange neben einer gelblichweissen pulverigen Substanz schwarzes Schwefelantimon oder Antimonmetall zurück. Am leichtesten geschieht die Umwandlung in oxydirtes Antimon auf der Spitze einer Glastafel, aber auch bei einer Hitze, wo das Glas zu schmelzen anfängt (sich wenigstens erweicht), ist man nicht im Stande, das gebildete Oxyd, weil sich jedenfalls zugleich antimonige oder Antimonsäure bildet, völlig zu verflüchtigen. Anfangs schmilzt die weisse Substanz, später wird sie fest und es bleibt nach dem Erkalten ein gelblichweisser Punkt zurück.

Zur Prüfung des Goldschwefels auf Oxydgehalt ist ein kurzes Kochen des mit Wasser fein abgeriebenen Präparats mit einer Auflösung von Wein-

steinsäure am schicklichsten. Einige Tropfen *Aqua hydrosulphurata* oder Ammoniumsulphhydrat zeigen augenblicklich diese Beimischung in der abfiltrirten Flüssigkeit an. Wie aber schon erwähnt, wird ein kleiner Gehalt an Oxyd, da auch der gut verschlossen gehaltene Goldschwefel in kurzer Zeit sehr oxydhaltig wird, nicht leicht zu vermeiden sein, wenn man diesen Zustand nicht durch von Zeit zu Zeit vorzunehmendes Kochen mit weins. Wasser zu beseitigen sucht.

Das Verfahren, den Goldschwefel durch Aetzlauge zu prüfen, in welcher er sich lösen muss, wobei, im Falle Oxyd darin enthalten ist, ein weisser Rückstand bleibe, giebt für sich allein kein sicheres Resultat; man weiss nämlich nicht, ob dies Oxyd zuvor schon darin enthalten ist, oder erst durch Einwirkung des Alkali's, wenn nämlich etwas Einfach-Schwefelantimon dabei ist, gebildet wurde. Ferner löst sich Goldschwefel aus Schlippe'schem Salze in frischbereiteter Aetzlauge vollkommen hell und klar, während derselbe Goldschwefel in etwas länger gestandener Lauge einen weissen Bodensatz liefert (aber auch in erster Auflösung hatte sich bis zum andern Tage ein krystallinischer weisser Absatz gebildet), und auch der Goldschwefel mit mehr Schwefelgehalt ist in Aetzlauge löslich.

Geiger schreibt zur Prüfung des Goldschwefels Aetzammoniak vor; reiner Goldschwefel soll sich, nachdem er durch Abreiben mit Wasser fein zertheilt ist, in 50 Theilen Salmiakgeist in gelinder Wärme unter Ausschluss der Luft völlig lösen. Unter den genannten Prüfungsmitteln hat sich dasselbe, wo es sich darum handelt, Beimischungen von Einfach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und Schwefel zu erkennen, als das Beste bewiesen. Ersteres bleibt als eine braunrothe, letztere beiden als eine gelbweisse Substanz zurück; wird diese, mit Ammoniumsulphhydrat abgerieben, braun und löst sich in einer etwas grössern Menge desselben auf, indem sie gelbes Ammoniumsulphhydrat entfärbt, so ist sie Antimonoxyd und kein Schwefel, welcher sich ebenfalls bekanntlich in Schwefelammonium löst, jedoch ohne vorher braun zu werden, und gerade das Auflösungsmittel noch mehr hochgelb färbt. Aber auch der aus schön krystallisirtem Schlippe'schen Salze gefällte Goldschwefel, welcher an Weinsteinsäure bei der Prüfung auf Oxyd nichts abtrat, hinterliess einen kleinen Rückstand gelblichweisser Antimonoxydflöckchen.

Ein schnelleres Prüfungsmittel, als der Salmiakgeist, giebt das Ammoniumsulphhydrat ab, am besten, wenn es frisch bereitet oder doch nicht allzugelb gefärbt ist. — Wenn schon die feurigrothe Farbe des ächten Goldschwefels dem, welcher solchen einmal bereitet und gesehen hat, sogleich ziemlich bestimmten Aufschluss über seine Aechtheit und Unterscheidung von andern Goldschwefelproben geben wird, indem eine mehr braune Farbe auf Beimischung von Einfach-Schwefelantimon (oxydfreien Kermes) eine lichter

rothe oder orangegelbe auf Beimischung von überschüssigem Schwefel in den meisten Fällen hinweist (wonach sogar auf die bei der Bereitung befolgte Methode geschlossen werden kann), so täuscht man sich doch darin mitunter. 1 Gran ächter Goldschwefel löst sich in 20 Tr. einer durch Sättigung von gleichen Theilen Aetzammoniak und Wasser mit Schwefelwasserstoff bereiteten Flüss. in 10 Minuten klar auf.

Einfach-Schwefelantimon (aus Brechweinsteinauflösung oder *Liquor stibii muriatici* durch Schwefelwasserstoff gefällt) sieht dem Goldschwefel ziemlich ähnlich feurigroth, aber erfordert, wenn es sich auch schon in der Kälte darin löst, eine ungleich grössere Menge von Schwefelammonium; seine rothe Farbe verwandelt sich, wenn es damit übergossen wird, mehr in dunkelbraun, und das gelbe Schwefelammonium entfärbt sich dabei so, dass es hell wie Wasser wird, oder wenn das Auflösungsmittel stärker gelb gefärbt ist, so wird diese gelbe Farbe doch geringer, als vor dem Versuche.

Oxydhaltiger Kermes der Preuss. Pharmacopöe färbt sich damit ebenfalls anfänglich mehr dunkelbraun, die Farbe des Ungelöstbleibenden wird dann mehr rothbraun, aber es gehört noch eine beträchtliche Menge von Schwefelammonium dazu, um eine kleine Quantität dieses Kermes nach und nach zu lösen. Auch reines Antimonoxyd *(Stib. oxydat. griseum)*, mit Schwefelammonium abgerieben, färbt sich braunroth (sich in Einfach-Schwefelammonium verwandelnd) und löst sich endlich in einer beträchtlichen Menge von dieser Flüssigkeit, indem diese eben so wie vorhin entfärbt wird, auf. — Goldschwefel, der irgend eine beträchtliche Menge von Antimonoxyd enthält, erfordert deshalb ebenfalls eine grössere Quantität des Prüfungsmittels, als die oben angegebene. — Jener Goldschwefel, der aus braungefärbtem, durch Auflösung in Aetzlauge und Fällung dieser Flüssigkeit mittels Schwefelsäure erhalten wurde, veränderte die Farbe binnen Kurzem, ohne sich völlig zu lösen. Der unlösliche Theil war anfänglich mehr dunkelbraun, wurde dann braungelb, binnen einer Stunde graugelb. Die überstehende Flüssigkeit sah nicht stärker gelbgefärbt aus wie vorher, der Niederschlag bis zum andern Tage war nicht mehr so bedeutend, aber die Flüssigkeit mehr hellgelb geworden, woraus hervorging, dass dieser Goldschwefel ausser dem beigemischten Antimonoxyd auch eine kleine Menge nicht chemisch gebundenen Schwefels enthielt.

Goldschwefel aus Schlippe'schem Salze, welchem bei der Auflösung absichtlich eine Schwefelleberauflösung zugefügt wurde, durch Schwefelsäure präcipitirt, wodurch also ein mehr Schwefel enthaltendes Produkt gewonnen wurde — veränderte seine schönrothe Farbe augenblicklich, wie bei ächtem Goldschwefel, als er in dem oben angegebenen Verhältniss mit Ammoniumsulphhydrat übergossen wurde; die Flüssigkeit blieb aber sehr trübe und

selbst nach langem Umschütteln hellte sie sich nicht auf. Nach einigem Stehen war ein gelber Absatz von Schwefel sichtbar, die überstehende Flüss. hatte sich mehr goldgelb gefärbt. Bis zum andern Tage hatte sich der Schwefelabsatz noch verringert, aber es blieb noch nach mehrern Tagen ein weissgrauer Absatz, während sich bis dahin die Flüssigkeit stark goldgelb, fast braungelb färbte. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 40—67.)

Flusssaurer Aether (Fluoräthyl) und flusssaures Terpentinöl, von H. Reinsch.

Flusssaurer Aether. Der Verf. entwickelte aus $1\frac{1}{2}$ Theilen kieselfreiem Flussspath mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiflasche das flussaure Gas, und liess dieses in $1\frac{1}{2}$ Theile absoluten Alkohol, welcher sich in einer mit Eis und Kochsalz umgebenen Bleiflasche befand, strömen. Das Gas wurde begierig absorbirt. Um das Zurücksteigen des Alkohols zu verhüten, war die Bleiflasche so eingerichtet, dass sich in deren Deckel ein kleines Loch befindet, welches mittels eines genau schliessenden Bleistöpsels verschlossen werden kann; wenn man diesen öffnet, so strömt atmosphärische Luft in den Apparat und aus der Entwicklung der Dämpfe kann man auf die Beendigung der Operation schliessen. Nachdem kein Gas mehr überging, nahm man den Apparat auseinander. Der Alkohol hatte eine gelbliche Farbe angenommen und einen eigenthümlichen Geruch nach Löffelkraut, der Geschmack war sauer und stark löffelkrautartig, welches jedenfalls von der Bildung einer Aetherart herrührte; bei Vermengung des Destillats mit Wasser konnte jedoch keine Ausscheidung von Aether bemerkt werden. Man goss deshalb das Destillat in eine bleierne Retorte und destillirte nochmals über; doch konnte auch aus dem zweiten Destillate kein Aether durch Vermischung mit Wasser abgeschieden werden, ob es gleich den anfänglichen Geschmack im bedeutendsten Grade besass. Man goss nun die Flüssigkeit abermals zurück, setzte den vierten Theil vom angewandten Alkohol, Schwefelsäure zu und destillirte von Neuem. Dabei ging eine gelbliche, wie Katzenurin stinkende Flüssigkeit über, jedoch war der grösste Theil derselben, trotz des dichten Verschlusses, verflogen. Indem der Verf. das Destillat schnell in ein anderes Gefäss giessen wollte, kam ihm eine ganz geringe Menge von demselben an die Fingerspitze und lief in die Ecken des Nagels, dadurch entstand ein so heftiger Schmerz, dass man alle weiteren Versuche aufgeben musste.

Als man nach einigen Wochen die Untersuchung wieder aufnahm, verfuhr man auf ähnliche Weise, destillirte aber von dem mit Flusssäure gesät-

tigten Alkohol nur den vierten Theil ab, von dem Destillat vermischte man einen Theil mit 2 Theilen Wassers in einer Glasröhre, wobei sich sogleich eine leichtere Aetherschicht abschied. Dieser Aether war äusserst flüchtig, farblos, brannte mit bläulicher Flamme, indem sich dabei Dämpfe von Flussspathsäure entwickelten, besass einen eigenthümlichen löffelkrautartigen Geruch und Geschmack, konnte aber nicht in Glas aufbewahrt werden, da er sich schon während seiner Ausscheidung zersetzte, indem sich der ganze Glasrand mit feinen Kryställchen von Fluorkieselkalium besetzte, und trotz dem, dass die Röhre gut verschlossen war, der Aether wieder verschwand, da er in Flusssäure und Alkohol verwandelt wurde.

Flusssaures Terpentinöl. Man liess das Gas von $1\frac{1}{2}$ Theilen Flussspath auf 1 Theil Terpentinöl, welches sich in einer mit Eis umgebenen Bleiflasche befand, einwirken. Das Gas wurde begierig absorbirt, nach und nach bildeten sich Dämpfe von Flussspathsäure, welche mit Oel vermengt waren, das Oel wurde zäher, nahm eine braune Farbe an, es entstanden aber keine Spuren von Krystallisation. Als die Gasentwicklung beendigt war, hatte sich auf dem Boden der Bleivorlage eine braune rauchende Flüssigkeit abgeschieden, und auf dieser schwamm die zähe braune Substanz des verwandelten Oels; man überliess es einer 24stündigen Ruhe, bei einer Kälte von — 12° R. Nach Verfluss dieser Zeit hatte sich aber nichts Krystallinisches ausgeschieden. Man versuchte nun, ob sich durch Auflösung in verschiedenen Mitteln keine Trennung bewerkstelligen lasse, aber auch dadurch wurde nichts bezweckt. So bereitete man, nachdem man das Oel zuvor von der braunen Flüssigkeit mit Wasser abgewaschen, welches einen stark sauren eigenthümlich harzartigen Geschmack davon angenommen hatte, eine Auflösg. der Masse in Aether, in welchem es sich sehr leicht und vollständig löste, eine andere Lösung mit Petroleum, wobei zuerst eine weisse flockige Substanz ausgeschieden wurde, die sich aber bald wieder auflöste, und endlich eine Lösung in Terpentinöl, worin sich die Masse nur trübe auflöste. Diese möglichst concentrirten Lösungen wurden 24 Stunden lang einer Kälte von circa 15° R. ausgesetzt, es hatte sich dabei aber nichts Krystallinisches ausgeschieden. — In kaltem absoluten Weingeist war die Masse fast unlöslich, bei Erhitzung bis zum Kochen löste sich eine geringe Menge auf, welche sich nach dem Erkalten wieder in gelblichen Flocken ausschied, während der Erhitzung hatte die Masse das Ansehen von geschmolzenem Phosphor angenommen. Als man einen Theil der Masse in einem Bleigefäss der Destillation unterwarf, destillirte ein rauchendes, aromatisch kampherartig schmeckendes Oel über, welches eine Verbindung der Flusssäure mit dem Oel zu sein scheint, es konnte jedoch kein krystallinisches Sublimat daraus erhalten werden. Einen andern Theil der Masse destillirte man in einer gläsernen Retorte,

dabei entstand ein dickes, weisses, krystallinisches Sublimat von aromatisch saurem Geschmack, welches eine Verbindung von Fluorkiesel mit jenem kampherartigen Oel ist, ein grosser Theil der Flusssäure hatte sich auch zu Fluorkieselkalium verbunden, welches sich in krystallinischen Blättern zu Boden gesenkt hatte. Das rückständige Oel war durchsichtig, braun und fest geworden, in der Vorlage fand sich eine weisse, butterartige Masse, welche durch Aether in Fluorkiesel und ein Oel getrennt wurde, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb, es war schwach gelb gefärbt, dickflüssig, besass einen Harzgeruch und enthielt keine Flusssäure. (*J. f. pr. Chem. XIX. S.* 314—317.)

Ueber Löslichkeit der Salze in Wasser, von H. Kopp.

Der Verf. hat den Fall näher in Untersuchung gezogen, wo zwei Salze gleichzeitig in Wasser gelöst werden. Er prüfte nur solche, die zusammen keine Doppelsalze bilden, und die entweder einerlei Basis oder einerlei Säure haben. Es fand sich, dass für erstere sich noch gar kein Gesetz ableiten lässt, indem die Gesammtlöslichkeit beider Salze sich nicht aus ihrer eigentlichen Löslichkeit für sich ableiten lässt; für die zweiten dagegen findet das Gesetz statt, dass das Salz mit der stärkeren Basis ganz so gelöst wird, als ob es allein vorhanden wäre, und in dieser Lösung dann das andere Salz in einem nicht voraus zu bestimmenden Verhältnisse sich auflöst. Die Ausnahmen von letzterem Gesetze sprechen nach dem Verf. für die Existenz einer eignen, nur in Auflösung bestehenden Klasse von Doppelsalzen. Die geprüften Salze waren folgende:

Schwefels. Kali: L (Löslichkeit in 100 Wasser) = 8,36 + 0,1741 T (Grade C), nach Gay-Lussac (bei 15°,1 gefunden 10,2 berechnet 11,0).

Chlorkalium: L = 29,23 + 0,2738 T, nach Gay-Lussac:

Gefunden bei	11°,8	34,6	berechnet	32,5
— „	13,8	34,9	—	33,0
— „	15,6	35,0	—	33,5

Salpeters. Kali: L = 13,32 + 0,5738 T + 0,017168 T² + 0,0000035977 T³, nach Gay-Lussacs Versuchen berechnet:

Gefunden bei	0°,0	13,32	berechnet	13,32
— „	5,01	16,72	—	16,63
— „	11,67	22,23	—	22,36
— „	17,91	29,31	—	29,13
— „	24,94	38,40	—	38,37
— „	35,13	54,82	—	54,82
— „	45,10	74,66	—	74,45

Gefunden bei	54°,72	97,05	berechnet	96,72
— „	65,45	125,42	—	125,42
— „	79,72	169,27	—	170,00
— „	97,66	236,45	—	236,45

Chlornatrium: $L = 35,48 + 0,024748\ T - 0,00011000\ T^2 + 0,0000026555\ T^3$, berechnet aus GAY-LUSSACS Versuchen, welcher für 13°,89 35,81, für 16°,9 35,88, für 59°,93 37,14, für 109°,73 40,38 fand. FUCHS fand bekanntlich für alle Temperaturen L = 37. Der Verf. fand bei 35° C L = 35,8—35,6, die Rechnung giebt 36,1.

Salpeters. Natron: L = 87,8 bei 18°,5 (87,0 bei 17°,8, 88,7 bei 19°,3).

Chlorbaryum: $L = 32,62 + 0,2711\ T$ nach GAY-LUSSAC. Bei 17°4 gefunden 36,7, berechnet 37,3.

Salpeters. Baryt: $L = 5,00 + 0,17179\ T + 0,0017406\ T^2 - 0,0000050035\ T^3$, nach GAY-LUSSACS Versuchen.

Gefunden bei	0°	5,00	berechnet	5,00
— „	14°,95	8,18	—	7,94
— „	17°,62	8,54	—	8,54
— „	37,87	13,67	—	13,73
— „	49,22	17,07	—	17,08
— „	52,11	17,97	—	17,97
— „	73,75	25,01	—	25,13
— „	86,21	29,57	—	29,54
— „	101,65	35,18	—	35,18

Salpeters. Bleioxyd:

L =	59,1	für	22°,0
	58,6	„	22,3
	58,1	„	22,6
	63,1	„	24,7

Schwefels. Natron: Für dieses Salz ist L unter 30° $= 5,02 + 0,30594\ T - 0,000410\ T^2 + 0,0009977\ T^3$, über 30° $= 58,50 - 0,27783\ T + 0,0006900\ T^2 + 0,0000049802\ T^3$. Die Löslichkeit dieses Salzes wird also nicht durch eine Curve dargestellt, sondern durch zwei nicht mit einander vereinbare Curven. Durch Gleichsetzung beider Formeln findet man $-0,0009927\ T^3 + 0,001100\ T^2 - 0,58377\ T + 53,48 = 0$, wenn $T = 32,93$ ist; bei 32°,93 treffen also beide Curven zusammen und bei dieser Temperatur geht also das kryst. schwefels. Natron, wie für sich, so auch im Wasser, in wasserfreies über. — Die Versuche von GAY-LUSSAC, auf welche sich jene Formeln stützen, sind folgende:

L	Gefunden bei	0°,0	= 5,02	berechnet	5,92
—	„	11,67	= 10,12	—	10,12
—	„	13,30	= 11,74	—	11,36

L	Gefunden bei	17,91 =	16,73	berechn.	15,97
—	„	25,05 =	28,11	—	28,11
—	„	28,76 =	37,35	—	37,21
—	„	30,75 =	43,05	—	43,05
—	„	40,15 =	48,78	—	48,78
—	„	45,04 =	47,81	—	47,81
—	„	50,40 =	46,82	—	46,82
—	„	59,79 =	45,42	—	45,42
—	„	70,61 =	44,35	—	44,08
—	„	84,42 =	42,96	—	42,96
—	„	103,17 =	42,65	—	42,65

Löslichkeit zweier Salze mit gleicher Basis. Die Resultate der Versuche sind allemal den Zahlen gegenüber gestellt, welche sich ergeben würden, wenn sich beide Salze im Verhältnisse ihrer eigenthümlichen *Löslichkeiten* auflösten:

a) Salpeters. und schwefels. Kali:

L bei	im Ganzen	KaO, N_2O_5	KaO,SO_3	berechnet.
20° =	33,6 =	26,7 +	6,9	33,6 = 24,5 + 9,1
20° =	33,5 =	27,1 +	6,4	33,6 = 24,5 + 9,1
40° =	64,8 =	59,0 +	5,8	64,8 = 52,3 + 12,5
	65,4 =	59,7 +	5,7	65,4 = 52,8 + 12,6

b) Schwefels. Kali und Chlorkalium:

L bei	im Ganzen	KaO,SO_3	KaCl	berechnet.
14°,8 =	30,2 =	2,0 +	28,2	30,3 = 22,8 + 7,5
15°,8 =	30,2 =	2,3 +	27,9	
16°,1 =	30,4 =	3,3 +	27,1	

c) Salpeters. Kali und Chlorkalium:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5	KaCl	berechnet.
12°,9 =	47,3 =	18,8 +	28,5	47,3 = 19,8 + 27,5
15°,3 =	47,7 =	18,9 +	28,8	47,7 = 20,9 + 26,8

Löslichkeit zweier Salze mit gleicher Säure. Die Berechnung wurde hier dem oben erwähnten Gesetze gemäss angestellt.

a) Salpeters. Kali und salpeters. Baryt:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5	BaO,N_2O_5	berechnet.
21°5 =	38,8 =	33,0 +	5,7	38,8 = 33,6 + 5,2
23°0 =	39,8 =	36,3 +	3,5	39,8 = 35,6 + 4,2

b) Salpeters. Natron und salpeters. Baryt:

L bei	im Ganzen	KaO,N_2O_5	BaO,N_2O_5	berechnet.
20° =	92,0 =	88,3 +	3,7	92,0 = 88,6 + 3,4
20°,4 =	92,6 =	89,0 +	3,6	

c) Chlorkalium und Chlorbaryum:

L bei	im Ganzen	KaCl	BaCl	berechnet.
16°,6	= 45,4 =	27,2 +	18,2	45,4 = 33,8 + 11,6
16°,8	= 45,9 =	27,7 +	18,2	45,9 = 33,8 + 12,1

Diese grosse Abweichung erklärt sich jedoch genügend durch die Annahme, dass in der Lösung ein Doppelsalz = Ba Cl + 2 Ka Cl entsteht, von eigenthümlicher Löslichkeit; die Rechnung giebt dann bei

16°,6 45,4 = 26,8 KaCl + 18,6 BaCl
16°,8 45,9 = 27,1 — + 18,8 —

d) Chlornatrium und Chlorbaryum:

L bei	im Ganzen	NaCl	BaCl	berechnet.
17°,0	= 38,6 =	34,5 +	4,1	38,6 = 35,9 + 2,7
18°,3	= 39,2 =	35,0 +	4,2	39,2 = 35,9 + 3,3

e) Salpeters. Kali und salpeters. Bleioxyd:

L. bei	im Ganzen	KaO, N_2O_5	PbO, N_2O_5	berechnet.
20°	= 153,5 =	59,2 +	94,3	158,6 = 31,7 + 126,9
20°	= 158,6 =	62,4 +	96,2	158,6 = 60,2 + 98,4

Das zweite berechnete Resultat gründet sich wieder auf die Voraussetzung der Bildung eines Doppelsalzes $KaO, N_2O_5 + PbO, N_2O_5$.

f) Salpeters. Natron und salpeters. Bleioxyd:

L bei	im Ganzen	NaO, N_2O_5	PbO, N_2O_5	berechnet.
15°,6	= 117,9 =	84,3 +	33,6	117,9 = 84,3 + 33,6
20°,9	= 123,0 =	84,5 +	38,4	

(Ann. der Pharm. XXXIV. S. 260—271.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



15. August 1840. №. 33.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Protein, Blutroth und Xanthoproteinsäure, von Mulder.

1) Chlor und Protein. Der Verf. fand, dass durch Einwirkung des Chlors auf Eiweiss eine Verbindung des von Schwefel, Phosphor u. s. w. ganz befreiten Proteins mit chloriger Säure (?) gebildet werde, welche er für sehr geeignet zu Bestimmung des Atomgewichts des Proteins hält.

Das Hühnereiweiss wurde mit Wasser gemischt, filtrirt und mit Chlor behandelt. Es entwickelte sich kein Gas, aber nach einigen Augenblicken bildeten sich weisse Flocken, welche mehr und mehr zunahmen. Nachdem der Gasstrom einige Stunden lang unterhalten worden war, wurde die Flüss. klar und der Niederschlag setzte sich zu Boden. Dieser wurde abfiltrirt und entwickelte nun den Geruch nach chloriger Säure. Er ist leicht auszuwaschen; die durchgehende Flüssigkeit ist stark sauer. Das Waschen wurde 72 St. lang fortgesetzt und das Wasser war jetzt ganz ohne Wirkung gegen blaues Lackmuspapier; salpetersaures Silberoxyd hingegen wurde augenblicklich niedergeschlagen, obgleich das Waschen noch lange Zeit nachher fortgesetzt worden war, nachdem die durchgehende Flüssigkeit sich neutral zeigte. Der Silberniederschlag verschwand theilweise, wenn man ihn mit Salpetersäure kochte. Nachdem der chlorhaltige Niederschlag gewaschen und zwischen Filtrirpapier ausgepresst worden war, trocknete man ihn bei 80°. Er zog sich zusammen und hauchte eben so wie das coagulirte Eiweiss, das gerbsaure Protein u. s. w. Wasser aus. Bei dieser Temperatur entwickelt sich

noch eine kleine Quantität chloriger Säure; ist dies vorüber, so erhält man eine constante Verbindung. Die Farbe ist gelblich-weiss. Nachher wurde sie noch bei 100° getrocknet. Auf einem Platinblech verbrannt, hinterlässt sie keine Reste. Sie schwillt auf, schmilzt und entwickelt Gasarten; der Geruch dabei hat grosse Aehnlichkeit mit dem des Safrans. In Folge des darin enthaltenen Chlors schreitet die Verbrennung sehr langsam fort. Die untersuchte Substanz, welche bei 100° getrocknet worden war, war durch zwei verschiedene Bereitungen dargestellt. Die Analyse ergab:

	I.	II.	At.	Berechnung.
C	48,54	48,80	40	48,76
H	6,15	6,28	62	6,16
N	14,08	14,13	10	14,11
O	19,53	19,62	12	19,13
Cl_2O_3	11,70	11,17	1	11,84

Die Identität des Proteins des Eiweisses der Eier mit dem des Faserstoffs und des Käsestoffs erscheint ganz augenscheinlich in der Bildung derselben chlorigsauren Verbindung.

Man löste Käsestoff und gereinigten Faserstoff in Ammoniak auf.* Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdampft, um den Ueberschuss von Ammoniak daraus zu entfernen. Wenn man einen Gasstrom von Chlor durch diese Auflösungen hindurch leitet, so bilden sich weisse Flocken, welche man durch Filtration abscheidet, sorgfältig auswäscht und mit Vorsicht trocknet. Hat man sie bei 100° gut ausgetrocknet, so hat man sowohl bei dem Käsestoff als bei dem Faserstoff dieselbe Verbindung erhalten, welche das chlorigsaure Protein des Eiweisses darstellt.

	I.		II.	
C	48,74	49,00	49,17	49,14
H	6,06	6,27	6,39	6,37
Cl_2O_3	11,56		12,27	

Es ist zu erwähnen, dass die angeführten Chloride nicht gut allein mit Kupferoxyd verbrannt werden können. Daher wurde das Kupferoxyd mit Bleioxyd vermischt, um das Chlor darin zurückzuhalten; auf den Grund der Verbrennungsröhre brachte man chlorsaures Kali, gemischt mit Kupferoxyd, endlich hatte man vor das Gemenge von Kupferoxyd und der organischen Substanz wie gewöhnlich eine Lage metallisches Kupfer gebracht.

* Man darf hierzu nur absolut weissen Faserstoff anwenden; die kleinste Quantität Blutroth, welche der Substanz anhängt, macht das Resultat des Versuches vollständig falsch. Man erhält reinen Faserstoff, wenn man das gut ausgewaschene Fibrin mit Alkohol auszieht, welcher ein wenig Ammoniak enthält. Dieses löst das Blutroth auf, welches sehr schwer durch Waschen allein entfernt werden kann.

Bevor wir die Eigenschaften der neuen Verbindung untersuchen, welche wir proteinchlorige Säure *(Acide chloreuxprotéique)* nennen können, wollen wir zu der Prüfung der Flüssigkeit übergehen, welche von dem chlorigen Niederschlag des Eiweisses abfiltrirt ist.

Diese ist klar, sehr sauer, stösst den Geruch nach chloriger Säure aus, aber enthält nur eine kleine Quantität davon. Sättigt man sie mit Ammoniak, so sieht man kaum einige Bläschen Stickstoff sich daraus entwickeln. Gesättigt und abgedampft giebt sie eine grosse Menge Salmiak. Es folgt daraus, dass durch das Chlor das Wasser zersetzt wird, das Protein sich mit der chlorigen Säure verbindet und Chlorwasserstoffsäure ausscheidet, welche in der Flüssigkeit bleibt. Ausser dem Salmiak findet man in dem Rückstand, nach der Verdampfung des Wassers, Salze, welche mit dem Protein in dem Eiweiss, dem Käsestoff, dem Faserstoff u. s. w. verbunden gewesen waren. Aber es befindet sich noch eine andere Substanz in sehr geringer Menge darin, welche in kaltem Alkohol unlöslich ist und als ein dunkelbraunes Pulver erscheint. Wenn man die Flüssigkeit, welche man von den Flocken der proteinchlorigen Säure abfiltrirt hat, mit Kreide sättigt und die Auflösung abdampft, so erhält man eine braun gefärbte Flüssigkeit, in der sich eine sehr grosse Menge Chlorcalcium befindet und eine sehr kleine Menge der braunen, in Alkohol unlöslichen Substanz, welche ungefähr $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{60}$ des chlorigen Niederschlags nur beträgt und ohne Zweifel durch eine kleine Menge proteinchloriger Säure gebildet worden ist, welche nicht völlig unlöslich ist. Sie besitzt die Eigenschaft des Humins.

Die getrocknete proteinchlorige Säure erscheint in Form eines strohgelben Pulvers, welches sich, wie Proteinschwefelsäure, fettig anfühlt. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether und fast völlig unlöslich in Wasser. Sie löst sich, ohne sich zu färben, in concentrirter Schwefelsäure. Fügt man Wasser hinzu, so fallen weisse Flocken nieder, wie bei dem Protein selbst, aber die neue Verbindung ist nicht fest, wie die Proteinschwefelsäure. Die Salpetersäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen auf und verwandelt sie nicht in Xanthoproteinsäure. Die Theilchen, welche am meisten der auflösenden Kraft der Salpetersäure widerstehen, bleiben völlig weiss. Die Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie in der Kälte nicht in Huminsäure, wie es bei dem Protein der Fall ist. Nach einigen Tagen wird sie dann zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst.

In Barytwasser ist die proteinchlorige Säure auflöslich. Wenn man sie in der Kälte mit einander vermischt und einen Strom Kohlensäure hindurchstreichen lässt, die Flüssigkeit erhitzt und filtrirt, so geht sie farblos durch das Filter und lässt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher eine organische Substanz, Baryt und Chlor enthält. Die barythaltige Auflösung wird

durch salpetersaures Kupferoxyd und Zinkoxyd in Flocken niederschlagen, eben so durch essigsaures Bleioxyd und Alkohol.

Die proteinchlorige Säure ist unter Entwicklung von vielem Stickstoff in Ammoniak auflöslich. Die ammoniakalische Auflösung giebt abgedampft bis zur Trockne einen Rückstand, welcher in heissem Wasser auflöslich ist; Alkohol schlägt aus dieser Auflösung eine neue organische Substanz nieder, während Salmiak in der Auflösung bleibt. Der gebildete Niederschlag ist auflöslich in Wasser und wird aus diesem durch Alkohol nur in der Siedhitze gefällt. Der flockige, auf diese Weise gebildete Niederschlag wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet. Er stellt das Oxyprotein dar.

Dieser Körper erscheint in Gestalt eines gelben Pulvers. Um ihn von dem Salmiak, der ihm anhängt, zu befreien, behandelt man ihn mehrmals mit kochendem Alkohol, in welchem der neue Körper zwar nicht gänzlich, aber doch fast unlöslich ist. Obgleich aller Salmiak abgeschieden werden kann, so ist es doch unmöglich, ihn vollständig von einer kleinen Quantität Chlor zu befreien. Bei 130° getrocknet, gab das auf angegebenem Wege bereitete Produkt folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	Berechn.
C	51,47	51,06	50,60	50,35	50,76	40	51,45
H	6,60	6,76	6,82	6,42	6,76	64	6,72
N	15.37			14,87		10	14,90
O	26,56			28,36		16	26,93

Die proteinchlorige Säure hat also durch das Ammoniak das Chlor verloren, aber nicht den Sauerstoff d r chlorigen Säure; dieser hat sich vielmehr mit dem Protein vereinigt, um einen neuen Körper zu bilden.

Das Oxyprotein erscheint in der Gestalt einer zerreiblichen Masse, leicht in Pulver zu verwandeln, von bernsteingelber Farbe, schwerer als Wasser, darin auflöslich, fast unlöslich in Alkohol, gänzlich in Aether. Schwache Schwefelsäure löst es in der Siedhitze auf, starke Chlorwasserstoffsäure löst es gleichfalls und färbt es in der Wärme braun. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen und färbt es nicht. Salpetersäure entwickelt in der Wärme Gasarten und verwandelt die Säure in Xanthoproteinsäure. Kali, Natron, Ammoniak und Aetzbaryt lösen sie auf. Die wässrige Lösung wird nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen; Schwefelsäure fällt sie weiss, aber der gebildete Niederschlag löst sich in der Siedehitze wieder auf und setzt sich beim Erkalten von Neuem ab. Galläpfelinfusion bringt einen reichlichen Niederschlag hervor. Salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid und essigsaures Kupferoxyd schlagen es gleichfalls nieder. Der letzte Niederschlag besteht aus:

C	49,75	80	49,86
H	6,46	126	6,41
N	14,87	20	14,42
O	25,28	31	25,27
Cu O	3,64	1	4,04

Die proteinchlorige Säure in Barytwasser aufgelöst, des Ueberschusses an Baryt durch Kohlensäure und Sieden beraubt, giebt ein Barytsalz von constanter Zusammensetzung. Es wird erhalten, wenn man Alkohol zu der wässrigen Auflösung hinzusetzt, der das neue Salz niederschlägt, während Chlorbaryum in der Flüssigkeit zurückbleibt. Auf einem Filter wird das neue Salz gesammelt, mit kochendem Alkohol ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Es besteht aus:

C	46,54	44,91
H	5,85	5,65
N		
O		
Ba O	11,51	11,88
Cl		1,70

Das Kupfersalz besteht aus:

C	48,94	49,28
H	6,33	6,16
N		
O		
Cl	1,73	
Cu O	3,48	3,87

Das Eisensalz besteht aus:

C	48,07
H	6,21
N	
O	
Cl	1,76
$Fe_2 O_3$	2,37

2) Einwirkung des Chlors auf das Blutroth. Wenn man einen Strom von Chlorgas durch ein Gemenge von Blutroth und Wasser streichen lässt, so entfärbt sich der Farbstoff augenblicklich, und an der Stelle der röthlich-schwarzen Flocken des Blutrothes sieht man weisse Flocken erscheinen. In wenigen Augenblicken ist die Zersetzung beendet, wenn das Blutroth rein war. Man kann die weissen Flocken durch Filtration und Auswaschen mit Wasser abscheiden. Sie sind eine Verbindung der organischen Elemente des Blutrothes mit chloriger Säure; die Substanz hat indessen alles Eisen verloren, welches sich durch die gebildete Chlorwasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst hat. Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, abgedampft giebt sie einen Rückstand, welcher sehr viel Chlor-

wasserstoffsäure aushaucht und, bis zur Trockne eingedampft, viel Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die Quantität dieses Rückstandes ist in Vergleich mit den Flocken ausserordentlich gering. Er enthält erstlich das Eisen als Chlorid, ausserdem eine kleine Quantität organischer Substanz, welche nur aus den Flocken bestehen kann, welche, wie ein späterer Versuch zeigte, in der Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig unauflöslich sind. Uebrigens beträgt die Quantität der gelösten Substanz ungefähr nur $\frac{1}{4}$ von der der Flocken.

Werden die Flocken bei 100° getrocknet, so stossen sie immer einen Geruch nach chloriger Säure aus, und namentlich, wenn sie höher erhitzt werden. Nach der Verbrennung geben sie keine wägbare Quantität von Eisenoxyd, man bemerkt indessen Spuren davon, vorzüglich wenn man die Flocken nicht gut ausgewaschen hat, oder wenn man das Blutroth vor der Behandlung mit Chlor in dem Wasser nicht gut zertheilt hatte.

Die Flocken enthalten:

	bei 140°	bei 100°	At.	Berechnet.
C	37,93	37,34	44	36,46
H	3,20	3,01	44	2,98
N		5,89	6	5,76
O		24,34	24	26,02
Cl	29,16	29,42	12	28,78

$= C_{44} H_{44} N_6 O_6 + 6 (Cl_2 O_3)$ oder aus 1 At. der organischen Elemente des Blutrothes und aus 6 At. chloriger Säure.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Sie erscheint in Gestalt eines leichten strohgelben Pulvers, welches unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol ist und auch vom Aether aufgelöst wird. Conc. Schwefelsäure löst es gleichfalls auf und entwickelt daraus eine grosse Quantität Gas. Bei höherer Temperatur wird die organische Substanz zersetzt, schwärzt sich und entwickelt schweflige Säure. Chlorwasserstoffsäure ist selbst in der Siedehitze ohne Einwirkung, löst jedoch eine kleine Quantität davon auf. Daher rührt die geringe Menge der organischen Substanz, welche sich in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit befindet, wenn man Chlor durch Gemenge von Blutroth und Wasser streichen lässt. Salpetersäure löst den Körper mit Hülfe der Wärme farblos auf. Ammoniak entwickelt daraus eine grosse Menge Stickstoff, welcher aus dem Ammoniak durch die chlorige Säure abgeschieden wird. In gewöhnlicher Temperatur wird die Substanz in Ammoniak aufgelöst. Kali und Natron lösen sie gleichfalls zu einer röthlichen Flüssigkeit auf.

3) Einwirkung des Chlors auf Xanthoproteinsäure. Die durch Behandlung von Eiweiss mit Salpetersäure und langes Auswaschen

dargestellte reine Xanthoproteinsäure wurde in Ammoniak gelöst, die schöne rothe Flüssigkeit im Wasserbade verdampft, um das freie Ammoniak zu entfernen, und die Masse in zwei Partien getheilt. Die erstere wurde getrocknet, die andere wiederum in Wasser aufgelöst und einem Strom von Chlorgas ausgesetzt. Die bis zur Trockne verdampfte Substanz entwickelte bei 100° Ammoniak; die schöne rothe Farbe verschwindet und wird orange wie die Xanthoproteinsäure selbst; gut getrocknet in einem trocknen Luftstrome von 140° erhielt man folgende Resultate:

C	52,40	34	52,83
H	6,75	50	6,34
N	14,37	8	14,40
O	26,48	13	26,43

Dies ist also $C_{34}\ H_{48}\ N_8\ O_{12} + H_2\ O$. Das Ammoniak ist also *ausgetrieben* und hat die Säure als Hydrat zurückgelassen.

Wenn man einen Chlorstrom durch die ammoniakalische Auflösung der Säure leitet, so wird die rothe Flüssigkeit nach und nach entfärbt. Es bilden sich gelblich-weisse Flocken, welche abfiltrirt und getrocknet citronengelb erscheinen. Bei 100° behielten sie dieselbe Farbe. Es ist eine Verbindung der wasserhaltigen gelben Säure mit chloriger Säure.

	I.	II.	At.	Berechn.
C	49,28	49,61	68	49,50
H	6,36	6,22	100	5,95
N		12,89	16	12,68
O		23,92	26	24,79
$Cl_2\ O_3$	6,88	7,36	1	7,08

oder vielmehr $2\ (C_{34}\ H_{48}\ N_8\ O_{12} + H_2\ O) + Cl_2\ O_3$.

Ueber 100° verliert die Verbindung Wasser, zu gleicher Zeit entwickelt sich etwas chlorige Säure. Das gelbe Pulver giebt, in Ammoniak gelöst, Stickstoff. Verdampft man die Lösung bis zur Trockne und zieht den Salmiak mit Alkohol aus, so bleibt die gelbe Säure zurück mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften. *(J. f. pr. Ch. XX. S.* 340—354.)

Ueber *Cannabis sativa* und *Urtica dioica*, von Dr. Bohlig.

Die *Cannabis sativa* enthält (in 50 Unzen des frischen Krautes 70 Gr.) ein gelbes, stark riechendes, rein gewürzhaft schmeckendes Oel von schwach narkotischen Wirkungen; die *Urtica* dagegen nicht. — Dagegen liess sich aus dem destillirten Wasser von *Urtica dioica* (auch *U. urens*) Ammoniak abscheiden (von 50 Unzen des frischen Krautes der ersteren 1,0409 Gran). — Merkwürdig ist bei beiden Pflanzen der nicht unbedeutende Gehalt des

destill. Wassers an freier Kohlensäure, nämlich von 50 Unzen des frischen Krautes bei beiden Pflanzen circa 75 cub″. Auch durch das Trocknen geht diese freie Kohlens. der Pflanze nicht ganz verloren. Indessen zeigte auch *Urtica urens, Solanum tuberosum, Borago offic., Nicotiana tab., Chaeroph. sylv., Lamium album, Trifol. camph., Matric. chamom.* Aehnliches, so wie viele Baumblätter; nur in sehr geringem Grade die Holz-, Splint- und Rindensubstanz der Bäume, mehrere Wurzeln und Samen. Die freie Kohlens. dürfte daher wohl in allen parenchymatösen, besonders den grünen Theilen der Pflanzen enthalten sein.

Im Uebrigen gab die Untersuchung beider Pflanzen folgende Resultate: Es enthalten 1000 Gr. lufttrocknen Krautes

	Cannabis sativa.	*Urtica dioica.*
Wasser	158,0	172,0
Eiweiss, auflöslich	49,0	53,0
Chlorophyll mit Harz	1,50	1,0
Aepfelsäure	13,0	7,64
Essigsaures Kali	53,44	44,62
Essigsaure Magnesia	1,83	Spur
Chlorkalium	2,33	1,55
Farbestoff, gemeiner	2,67	3,95
Gyps	0,75	Spur
Saurer äpfelsaurer Kalk	145,09	110,95
Aepfelsaure Magnesia	2,42	0,91
Schleim, durch neutr. Bleiacetat fällbar	37,42	122,53
Gummi, durch neutr. Bleiacetat nicht fällbar	145,43	83,88
Amylum	14,0	19,25
Wachs	4,50	4,0
Chlorophyll	71,0	63,50
Phosphorsaurer Kalk	4,50	7,50
Oxalsaurer Kalk	49,24	47,96
Eiweiss, verhärtet, unauflöslich	51,0	58,50
Faserstoff	184,0	182,0
Schwefel	Spur	Spur
Moder	Spur	Spur
Moderartiger Färbestoff und Verlust	4,0	2,0
	995,12	986,74
Gemeiner brauner Farbstoff, durch Thierkohle zerstörbar, und Verlust	4,88	13,26
	1000,00	1000,00

2000 Grane des lufttrocknen Krautes von:

	Cannabis sativa gaben 310 Gr. Asche deren Bestandtheile sind:	*Urtica dioica* gaben 276 Gr. Asche deren Bestandtheile sind:
Einfach kohlensaures Kali . .	73,0	53,50
Chlorkalium	4,50	2,25
Gyps	8,13	6,43
Schwefelsaures Kali	1,87	0,57
Kieselerde	27,0	29,50
Phosphorsaurer Kalk	26,30	31,50
Thonerde	5,0	6,75
Eisenoxyd	Spur	Spur
Kohlensaurer Kalk	155,20	142,29
Kupferoxyd	Spur	Spur
Kohlensaure Magnesia . . .	4,12	1,91
	305,32	274,70
Verlust	4,68	1,30
	310,00	276,00

Die Analyse legt eine grosse Uebereinstimmung beider Pflanzen in ihren *festen* Bestandtheilen an den Tag; während jedoch die *Cannabis* ein eigenthümliches ätherisches Oel enthält, hat an dessen Stelle die *Urtica* das Ammoniak. Aber weder in *Cannabis* noch in *Urtica* liess sich eine Spur einer organischen Basis, oder überhaupt eines narkotischen Princips, unter den fixen Bestandtheilen nachweisen.

Die Untersuchung des Samens von *Urtica dioica* ergab Folgendes:

Die Bestandtheile in 1000 Gr. des lufttrocknen Samens sind:

Wasser	70,0	Gummi	78,28
Eiweiss, auflöslich . .	51,50	Amylum	27,0
Harz, mit wenig Chlorophyll	2,50	Wachs	7,25
Aepfelsäure	4,58	Chlorophyll	38,0
Essigsaures Kali . . .	40,46	Phosphorsaurer Kalk .	11,75
Essigsaure Magnesia . .	Spur	Oxalsaurer Kalk	39,64
Chlorkalium	Spur	Eiweiss, verhärtet . .	72,50
Farbestoff, gemeiner . .	1,75	Faserstoff	266,0
Gyps	Spur	Schwefel	Spur
Saurer äpfelsaurer Kalk .	88,09		991,55
Aepfelsaure Magnesia .	Spur	Gemeiner Farbstoff u. Verlust	8,30
Schleim	192,35		1000,00

2000 Grane des trocknen *Semen Urticae* gaben durch vollständige Calcination: 244 Grane Asche.

Deren Bestandtheile sind:

Einfach kohlensaures Kali	47,75	Thonerde	7,0
Chlorkalium	Spur	Eisenoxyd	Spur
Gyps	4,06	Kohlensaurer Kalk . .	110,23
Schwefelsaures Kali . .	Spur	Kupferoxyd	Spur
Kieselerde	33,0	Kohlensaure Magnesia . .	Spur
Phosphorsaurer Kalk . .	37,25		239,29
		Verlust etc.	4,70
			244,00

(*Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1840. S. 1—58.)

Marchand über Citronenäther (Aconit- und Itacon-Aether).

Dumas hat den Citronensäureäther $= C_{12} H_{10} O_{11} + 3 C_4 H_{10} O$ (52,3 C und 7,2 H) gefunden, Malaguti aber $= C_4 H_4 O_4 + C_4 H_{10} O$ (51,05 C, 7,29 H, 41,66 O). Es ist demnach wahrscheinlich, dass sich schon bei Aetherification der Citronensäure Zersetzungsprodukte derselben bilden und mit dem Aether verbinden. In der That hat der Verf. gefunden, dass sich dabei Aconitsäureäther bilden kann.

Er destillirte im Sandbade ein Gemenge von $\frac{1}{2}$ Pfund Citronensäure, $\frac{3}{4}$ Pfund Alkohol und $\frac{1}{4}$ Pfund concentrirter Schwefelsäure. Das Gemenge wurde ungefähr 4 Stunden lang destillirt, während die übergegange Flüss. immer wieder zurückgegossen wurde. Zuletzt ging fast nur noch Schwefeläther, mit wenig Alkohol vermischt, über, und die Masse hatte sich sehr dunkelbraun gefärbt. Durch Vermischen mit Wasser sonderte sich eine grosse Menge ziemlich stark gefärbten Aethers ab, welcher mit Wasser gewaschen wurde, bis er nicht mehr sauer reagirte. In Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und über Schwefelsäure unter der Luftpumpe vom Weingeiste befreit, stellte er eine gelbliche Flüssigkeit dar, welche dem gewöhnlichen Citronenäther sehr ähnlich war. Ihr Siedepunkt lag über 230°, und sie konnte ohne Zersetzung nicht destillirt werden; daher war es auch unmöglich, das spec. Gewicht des Dampfes zu bestimmen. In dem Hess'schen Apparat verbrannt, gab sie folgende Resultate:

C	56,03	56,23	8	= 611,48	= 56,28
H	7,02	6,90	12	= 74,87	= 6,89
O	—	—	4	= 400,00	= 36,83
				1086,35	100,00

Sie war also ohne Zweifel Aconitsäure-Aether.

Der wahre Citronenäther ist ohne Zweifel der, welchen MALAGUTI zuerst untersucht hat und der durch die Formel $C_4\ H_4\ O_4 + C_4\ H_{10}\ O_1$ ausgedrückt wird. Der zweite Aether würde der von DUMAS sein, welcher die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\ C_4\ H_{10}\ O_1$ repräsentirt. Der dritte würde der eben angeführte sein.

Wahrscheinlich ist es, dass sich alle diese drei Aetherarten nach einander bilden können und dass die letzterwähnte noch nicht das letzte Produkt der Reaction ist; es gelang wenigstens, durch noch länger fortgesetzte Destillation einen Aether von anderer Zusammensetzung zu erhalten, welcher sich am meisten dem Brenzcitronenäther von MALAGUTI (Itaconsäureäther CRASSOS) nähert.

C	57,78	9	=	687,915	58,53
H	7,27	14	—	87,356	7,43
O	—	4	=	400,000	34,04
				1175,271	100,00

(*J. f. pr. Ch. XX. S.* 318—322.)

Ueber *Cannabis indica* (*Indian hemp*, *Gunjah*), von O'SHAUGNESSY.

Der indische Hanf ist unserer *Cannabis sativa* botanisch so ähnlich, dass beide nicht getrennt werden können. Dass daher der indische sich durch eine mit starken narkotischen Kräften begabte harzige Substanz von dem unsrigen unterscheidet, ist wohl allein den climatischen Verhältnissen zuzuschreiben.

An warmen Orten und zu gewissen Jahreszeiten schwitzen nämlich die Blätter, jungen Stengel und Blüthen des indischen Hanfs eine harzige, eintrocknende Substanz aus, welche in Massen das Churrus von Nepal und Hindostan darstellt. Dieses Harz ist in Alkohol, Aether und Oelen leicht, in Alkalien zum Theil, in Säuren gar nicht löslich, im reinen Zustande grauschwarz, bei 90° F. noch hart, in höhern Temperaturen erweichend und schmelzend, von angenehmem, narkotischem Geruch, leicht erwärmendem, bitterlichscharfem Geschmack. — Die getrockneten, von dieser Substanz nicht befreiten Pflanzen nennt man Gunjah, sie geben etwa 20 p. c. eines aus Churrusharz und Chlorophyll bestehenden alkoholischen Extracts. Bei Destillation mit Wasser geben sie ein sehr wirksames, narkotisch riechendes Destillat und Spuren von äth. Oele.

Man bedient sich des Gunjah theils zum Rauchen, wobei dasselbe mit ein wenig Tabak und einigen Tropfen Wasser angeknetet und dann zwischen

zwei Schichten reinem Tabak in die Pfeife gestopft wird, oder auch zu Bereitung eines berauschenden Getränks (Sidhee, Subjee, Bang.) Man wäscht zu dem Ende 540 Gran des Krautes mit kaltem Wasser ab, pulverisirt es, mischt schwarzen Pfeffer, Gurken- und Melonensamen und Zucker hinzu, und übergiesst das Gemenge mit $\frac{1}{2}$ Pinte Milch und ebenso viel Wasser. Diese Quantität ist hinreichend, eine daran gewöhnte Person in einer halben Stunde zu berauschen. Neulinge haben an der Hälfte genug. Der dadurch erzeugte Rausch ist mehr fröhlicher Natur, mit Lust zum Singen, Tanzen, Essen und zu Befriedigung der Geschlechtslust verbunden. Nach etwa *drei* Stunden tritt Schlaf ein. Weder Ekel noch Erbrechen ist dabei, auch lässt der Rausch keine sehr bemerkbaren Folgen zurück. — Bei Versuchen an Thieren fand man, dass alle Fleischfresser (Vögel und Säugthiere) ohne Ausnahme ebenfalls berauscht, Gras- und Körnerfresser aber fast gar nicht afficirt wurden. Schmerzen oder Convulsionen wurden in keinem *Falle* beobachtet.

Der Verf. stellte deshalb therapeutische Versuche an und bediente sich dazu theils des durch kochenden Alkohol aus den harzreichsten Spitzen des Gunjah bereiteten Extracts von Pillenconsistenz, theils der durch Auflösung von 3 Gran dieses Extracts in 1 Drachme Weingeist bereiteten Tinctur. Er gab in der Cholera halbstündig 10 Tropfen, im Tetanus halbstündig 1 Drachme der Tinctur, in der Wasserscheu das Extract für sich in Pillen geformt zu 10—20 Gran *pro dosi*, in Rheumatismus das Extract zu $\frac{1}{3}$ Gr. In keinem Falle der Anwendung wurde Delirium, Kopfweh oder nachtheilige Einwirkung auf den Magen, dagegen stets grosse Heiterkeit des Geistes beobachtet. Sehr gute Wirkungen that das Mittel im Rheumatismus (acuten und chronischen), wo es die Schmerzen schnell linderte, und im Tetanus, auch in gelinden Fällen der Cholera wurden Effekte beobachtet, die zu Erwartungen berechtigten; in einem Falle von Wasserscheu wurden dadurch zwar eine sehr grosse Erleichterung der Anfälle und dieselbe Ruhe und Heiterkeit des Geistes wie in andern Fällen bewirkt, aber der Tod, welcher im Sopor ohne Krampfanfall erfolgte, konnte nicht abgewendet werden. *(The british and foreign medical Review* 1840. *July p.* 225—228.)

Ueber Mutterkornöl, von Sam. Wright.

Wenn man fein pulverisirtes Mutterkorn in einer Retorte erhitzt, so destillirt ein dickes Oel über von widerlichem Geruche, bitter scharfem Geschmacke und hellbrauner bis schwarzer Farbe. Dies ist offenbar dasselbe empyreumatische Produkt, welches Vauquelin beschrieb, und dessen Eigen-

schaften nach dem angewendeten Hitzegrade verschieden sind. — Presst man das Mutterkorn zwischen zwei auf 100° erwärmten Platten, so erhält man ein helleres, weniger unangenehm riechendes Oel. — Digerirt man Mutterkorn mit Kalilauge, bis eine vollständige Verseifung statt gefunden hat, verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt sie mit Schwefelsäure und destillirt im Chlorcalciumbade, so erhält man ein weisses, fettiges, geschmackloses *Produkt*. Alkohol zieht ein mit Osmazom- und Farbstoff verunreinigtes Oel aus dem Mutterkorn. — Das beste Produkt erhält man, wenn Mutterkorn mit Aether im Verdrängungsapparate behandelt und der Aether verdunstet wird. Es besteht dann meist aus einer farblosen und einer gefärbten Schicht; die Grösse der letztern und die Tiefe der Färbung hängt vom Alter des *Mutterkorns* ab. Der Geschmack ist ölig, wenig scharf, der Geruch dem Mutterkorn ähnlich, aber angenehmer, wird nicht durch Essigsäure verstärkt oder durch blanke Metallplatten vernichtet. In der Hitze wird das Oel schnell schwarz und empyreumatisch, verflüchtigt sich vollständig, ist aber nach dem Erkalten dick und harzig. An der Luft wird es bei mässiger Wärme allmälig röthlichbraun, behält aber Geruch und Geschmack. Mengt man das farblose Oel mit etwas Mehl und freier Phosphorsäure und stellt es ans Licht, so nimmt es ganz die Farbe des Mutterkorns an. Das Mutterkornöl ist leichter als Wasser; letzteres wird beim Schütteln mit dem Oele trübe und riechend. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. löst sich das Oel völlig auf und wird durch Wasser zum Theil wieder abgeschieden. Es löst sich in allen ätherischen, mehrern fetten Oelen, in Kreosot, Alkalien, Ammoniak. Mit den letztern giebt es durch Säuren zersetzbare Seifen. Verd. Mineralsäuren wirken wenig auf das Oel, concentrirte schwärzen es. In verschlossenen Gefässen und im Dunkeln bleibt es jahrelang wirksam.

Nach Versuchen besitzt dieses Oel die ganze therapeutische Wirksamkeit des Mutterkorns selbst. Man giebt es zu 20 — 50 Tropfen *pro dosi* in kaltem Wasser oder Thee, auch verdünntem Branntwein. Aeusserlich wirkt es zwar kaum röthend auf die Haut, wurde aber doch gegen locale Rheumatismen sehr wirksam gefunden. *(Edinb. med. and surg. Journ. CXLIV. p.* 51 — 62.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von Aepfelsäure, von Bley. Bei Bereitung der Aepfelsäure aus dem Safte der Vogelbeeren nach der Vorschrift von Trommsdorff durch Zersetzen des filtrirten Saftes mittels Bleizucker, eine unzureichende Menge verdünnter Schwefelsäure, Filtration, Abscheidung des Bleigehalts durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Aufkochen mit Kohlenpulver und behutsames Abdunsten erhielt Bley eine noch gelbbraun gefärbte syrupsdicke Flüssigkeit, welche nicht zur Krystallisation zu bringen war. Sie wurde

deshalb noch mit gereinigter Thierkohle digerirt und so nach vorgängiger Filtration als gelbliche Krystalle erhalten, welche auch durch Auflösen und abermalige Behandlung mit thierischer Kohle nicht ganz entfärbt werden konnten. Man versuchte die Entfärbung durch Digestion der Lösung mit einigen Granen chlorsauren Kali's zu bewirken, wobei ein brauner N. erhalten wurde, während die Flüss. ungefärbt erschien und eben solche Krystalle gab. Zuletzt blieb abermals eine braune dicke Flüss. zurück, welche weder weiter entfärbt noch krystallisirt werden konnte. *(Arch. der Pharm. XXII. S.* 66.)

Nachweisung von Schwefel in Pflanzen. Hansmann empfiehlt folgendes Verfahren: Man glüht den zu untersuchenden Pflanzentheil in einer etwa drei Zoll langen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeistlampe so lange, als noch gasartige Produkte daraus hervorgehen, und lässt die sich entwickelnden Gasarten an Papier treten, welches mit Bleiessig benetzt ist und den offnen Theil der Röhre locker verschliesst. Man hat sich dabei vorzusehen, dass nicht das brenzliche Oel das Papier beschmutze. Wenn sich auch nur kleine Mengen Schwefel im *geprüften* Pflanzentheile finden, wird sich doch das Papier mit dem eigenthümlichen metallartigen Glanze bräunen. Nach dieser Methode, die immer mit Nutzen neben den anderen anzuwenden sein wird, konnte in zwei Senfkörnern und in fünf Gran Angusturarinde und Angelikawurzel der Schwefel nachgewiesen werden. Ausserdem liess sich noch Schwefel in vielen Pflanzentheilen auf diese Art nachweisen, deren Analysen früher weder Schwefel noch schwefels. Salze ergeben haben, z. B. *cort. Chinae reg., cort. cascarill., cort. cinnam., cort. hippocast., cort. querc., lich. island., lign. guaj., rad. arnic., rad. calami, rad. curc., rad. irid. flor., rad. onon. arv., ramalina fraxinea. (Arch. der Pharm. XXIII. S.* 34—35.)

Grünes Eisencyanür $FeCy_2 + Fe_2 Cy_6 + 4 H_2O$ entsteht bekanntlich nach Pelouze unter Entwicklung von Cyanchlorür und Blausäure, wenn man Cyaneisenkalium mit Chlorgas behandelt. Wenn man aber nach Jonas unterchlorige Säure in eine Auflösung von Kaliumeisencyanür in Uebermaass leitet, bis diese Auflösung dunkelgelb ins Grünliche übergehend gefärbt erscheint, so bemerkt man keine Entwicklung von Cyanchlorür und Blausäure. Die Flüssigkeit und die aus dieser zu gewinnenden Krystalle, welche blassrothgelb von Farbe und dem Gmelin'schen Ferridcyankalium ähnlich sehen, geben mit allen Eisenoxydsalzen in conc. Auflösung einen schönen beständigen grünen Niederschlag, welcher von kochender Salzsäure nicht verändert wird. Eisenoxydulsalze werden jedoch von diesem Salze blau niedergeschlagen. Dies grüne Cyanür lässt sich auf Wolle und Baumwollenzeuge anheften, wird jedoch durch Waschen mit Seife blau. *(Arch. der Pharm. XXIII. S* 33.)

Analyse der *rad. Levistici*, von Riegel. In 2000 Th. der Wurzel fand der Verf.: 4 eines gelben, erst süsslich, dann brennend schmeckenden äth. Oels, 3 fettes Oel mit Harz, 24 Zucker mit etwas Extractivstoff, 768 eigenthümlichen, süssen, dem Glycyrrhizin ähnlichen Stoff mit Gummi und pflanzens. Kalksalzen, 57 Stärke und Gummi, 28 Bassorin, 30 braunen Balsam, 108 Zucker mit Harz, 172 Pflanzengallert, Stärke und Farbstoff, 450 Pflanzenfaser, 356 Wasser und Verlust. *(Jahr. für prakt. Pharm.* 1840. *S.* 58—64.)

Die Hirnsubstanz ist kürzlich auch von FRÉMY untersucht worden, der darin neben schwefelhaltigem Eiweiss und Cholesterin nur die Verbindungen zweier neuen fetten Säuren mit Natron gefunden haben will. *(J. de Pharm.* **1840.** *Févr. p.* **115.)**

Einwirkung des Chlors und Aetzkalis auf äth. Senföl und Meerrettigöl. Lässt man nach BOUTRON und FRÉMY vorsichtig Chlor in eine mit Senföl gefüllte tubulirte Retorte streichen, so erhält man sehr *feste*, seidenartige, flüchtige, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol sehr leichtlösliche Krystalle. Dieselben färben sich an der Luft, werden von Aetzkali verharzt, von Chlorüberschuss zersetzt und in eine zähe unkrystallisirbare Flüss. verwandelt. — Aetzkali in Stücken wirkt sehr energisch auf Senföl. Bei gelinder Erwärmung entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, auf Wasser schwimmendes *öliges* Kalisalz einer neuen Säure. — Meerrettigöl bildet sich, wenn man alkoholisches Meerrettigdecoct mit dem Emulsin des weissen Senfs behandelt. Im unzerschnittnen Zustande hat Meerrettig keinen Geruch. *(J. de Pharm.* **1840.** *Févr. p.* **112.)**

An die Mitglieder des norddeutschen Apotheker-Vereins.

In Auftrag ladet Endesunterzeichneter die Ehren-, ausserordentlichen und wirklichen Mitglieder des Vereins hierdurch nochmals zu der den 8ten und 9ten September d. J. in Leipzig stattfindenden General-Versammlung und Stiftungsfeier freundlichst ein. Die Mitglieder, welche die Versammlung besuchen können und wollen, werden ersucht, es ihren Kreisdirectoren anzuzeigen, und diese werden gebeten, es bis zum Schluss d. M. Herrn Apotheker und Kreisdirector Rohde in Leipzig mitzutheilen. Eine gleiche Bitte ergeht an alle die, welche Vorträge zu halten beabsichtigen oder die zu veranstaltende Ausstellung von pharmaceutischen Sehenswürdigkeiten bereichern können. — Alle, die nach Leipzig kommen, bitte ich, sich sofort zu Herrn Apotheker Rohde zu bemühen, daselbst sich zu melden und die Eintrittskarte zur Versammlung in Empfang zu nehmen.

Dresden, den 4. August 1840.

Dr. Friedrich Meurer,
Vice-Director des norddeutschen Apotheker-Vereins.

Das pharmaceutische Institut in Bonn

empfiehlt der Unterzeichnete der fortwährenden regen Theilnahme beim Beginne eines neuen Wintersemesters.

Dr. Clamor Marquart.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



22. August 1840. №. 34.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber das Verhalten des Acetons zu Kalihydrat und Kalium, von Loewig und Weidmann.

Aus den folgenden Versuchen scheint sich zu ergeben, dass man das Aceton nicht als einen Alkohol betrachten könne.

Wird fein zerriebnes Kalihydrat mit wasserfreiem Aceton zusammengebracht, so findet eine heftige Einwirkung statt. Die Mischung erwärmt sich stark und nimmt im Anfange eine hellgelbe Farbe an. Bleibt dieselbe einige Tage stehen, so quillt das Kalihydrat auf, ohne jedoch ein krystallinisches Salz zu bilden, und die Mischung wird zuletzt ganz dunkelbraun. Gasentwicklung wird nicht beobachtet. Um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wurde der Apparat kalt gehalten und das Kalihydrat nur nach und nach hinzugefügt. Die Menge des Kalihydrats betrug ungefähr das *Doppelte* des angewandten Acetons, so dass alle Theile des letzteren von ersterem umgeben waren. Dies ist nothwendig, wenn die Zersetzung des Acetons so weit als möglich vor sich gehen soll, weil das Kalihydrat im Aceton unlöslich ist. Nachdem das Kalihydrat vollständig eingetragen war, wurde die Mischung 6 bis 8 Tage stehen gelassen und dann mit Wasser vermischt. Es sammelte sich auf der Oberfläche der wässrigen alkalischen Lösung eine braune ölige Flüssigkeit an, welche von der ersten getrennt wurde.

Die ölige Flüssigkeit wurde mehrere Male mit Wasser geschüttelt, um das noch vorhandene unzersetzt gebliebene Aceton zu entfernen. Hierauf

wurde sie so oft mit Wasser destillirt, bis mit demselben nichts mehr überging. Diese Operation muss sehr oft wiederholt werden, weil der Siedpunkt des flüchtigen Oels, welches mit dem Wasser übergeht, sehr hoch liegt. Im Rückstande bleibt ein harziger Körper. Das mit dem Wasser übergegangene flüchtige Oel wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt und dann einer fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedpunkt stieg sogleich über 200° und blieb sich ziemlich constant. Das Destillat wurde in drei Portionen aufgefangen. Es wurde das nicht destillirte Oel, wie es durch Abgiessen vom Chlorcalcium erhalten wurde, so wie die mittlere Portion des destillirten Oels mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, welches im hinteren Theile der Röhre angebracht war, verbrannt und folgende Resultate erhalten:

C	80,28	81,32	12	81,22
H	10,38	10,19	18	9,94
O	9,34	8,47	1	8,84
	100,00	100,00		100,00

Auch die übrigen Eigenschaften, wie Geruch, Geschmack, Siedpunkt, Löslichkeit in Weingeist und Aether etc., kamen vollkommen mit dem Xylitöl überein, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann.

Das Harz, welches bei der Destillation des rohen Oels, wie es durch Vermischen mit Wasser abgeschieden wird, erhalten wurde, wurde in Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung im Wasserbade verdunstet. Die Analyse des trocknen Harzes gab folgende Resultate:

C	79,48	8	79,22
H	9,64	12	9,52
O	10,87	1	11,26
	100,00		100,00

Dasselbe besitzt eine rothbraune Farbe, wird zwischen 15° bis 20° weich und zähe, und ist bei niedriger Temperatur spröde und unlöslich in Kalilösung. Alle diese Eigenschaften, so wie die Zusammensetzung, stimmen vollständig mit dem Xylitharz überein.

Die wässrige Lösung, von welcher das Oel getrennt worden, war stark alkalisch und gelb gefärbt. Sie wurde mit Schwefelsäure übersättigt, dabei entfärbte sie sich, während Spuren eines braunen Harzes abgeschieden wurden. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Dieselbe gerieth schon weit unter 100° ins Kochen und es destillirte eine stark riechende Flüssigkeit über, welche sich ganz wie Aceton verhielt. Dieses Destillat wurde mehrere Tage auf Chlorcalcium gestellt und dann so lange auf dem Wasserbade destillirt, bis bei 100° nichts mehr überging. Das Destillat, welches erhalten wurde, war,

wie eine Analyse zeigte, reines Aceton. Das Chlorcalcium, von dem das Aceton abdestillirt war, wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade destillirt. Es ging wieder eine geistige Flüssigkeit über, welche Chlorcalcium vollständig löste, ohne damit aufzuschwellen. Diese Flüssigkeit wurde zwei Mal über ein wenig Chlorcalcium destillirt und dann der Analyse unterworfen.

C	42,56
H	12,86
O	44,58
	100,00

Der Geruch dieser Substanz glich ganz dem des Holzgeistes. Obgleich die Analyse nicht ganz mit der Zusammensetzung des Holzgeistes übereinstimmt, so glauben die Verf. dennoch, dass die untersuchte Flüssigkeit grossentheils aus Holzgeist bestand, dem etwas Aceton beigemischt war. Dafür spricht namentlich das Verhalten zum Chlorcalcium.

Nachdem das Aceton und der Holzgeist von der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestillirt worden waren, wurde die Destillation auf freiem Feuer fortgesetzt. Es ging ein schwach saures W. über, welches etwas Essigsäure aufgelöst enthielt. Nach Entfernung aller Essigsäure wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, eingedampft und mit Weingeist ausgezogen. Dasselbe löste nur Spuren eines gelben Stoffes auf. Der in Weingeist unlösliche Theil war frei von organischen Materien.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass die Produkte, welche durch Einwirkung des Kalihydrats auf Aceton gebildet werden, folgende sind: Holzgeist, Essigsäure, Xylitöl und Xylitharz.

Wie beim Xylit kann auch beim Aceton angenommen werden, dass zuerst Acetyloxyd $C_4\ H_6\ O\frac{1}{2}$ gebildet werde, welches sich erst später in Xylitharz umsetze. Das Xylitöl entsteht durch Reduction des Harzes mittels einer noch vorhandenen Menge Acetons.

Kalium wirkt äusserst lebhaft auf Aceton ein. Wird viel Kalium auf einmal zu demselben gesetzt, so findet jedesmal Entzündung statt und kurz vorher wird eine rasche Gasentwicklung beobachtet. Dabei wird Kohle abgeschieden, überhaupt eine gänzliche Zerstörung bewirkt. Bringt man hingegen stets nur kleine Mengen von Kalium zum Aceton, wartet man mit der weiteren Hinzufügung stets den Zeitpunkt ab, wo das früher zugesetzte verschwunden, und hält man den Apparat kalt, so geht die Einwirkung ruhig von statten, die Flüssigkeit geräth in langsames Kochen, und es entwickelt sich dann keine Blase eines permanenten Gases. Hiervon überzeugt man sich sehr leicht, wenn das Aceton in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre gebracht wird und dann die Kaliumkugeln durch das Quecksilber zu

dem Aceton gelangen. Ist Alles wieder gehörig abgekühlt, so hat das Quecksilber seinen Stand nicht im geringsten verändert. In dieser Beziehung kommt die Einwirkung des Kaliums auf Aceton mit der auf Xylit überein. Der Unterschied besteht aber darin, dass beim Xylit bei der ersten Einwirkung ein blendend weisses Salz gallertartig abgeschieden wird; beim Aceton hingegen wird eine solche salzartige Verbindung nicht beobachtet. Der Körper, der sich anfangs in Gestalt eines bräunlichen Pulvers abscheidet, ist stark alkalisch und löst sich sehr bald wieder auf.

Die durch die Einwirkung des Kaliums auf das Aceton erhaltene Masse lieferte beim Vermischen mit Wasser zwei Schichten, eine ölige und eine wässrige, ganz so wie bei der Einwirkung des Kalihydrats angegeben worden ist. Die ölige Schicht wurde auf gleiche Weise wie die durch Kalihydrat erhaltene behandelt, und bestand wie diese aus Xylitöl und Xylitharz.

Die alkalische wässrige Lösung war roth gefärbt. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure fielen einige Flocken eines sauren Harzes zu Boden. Bei der Destillation wurde anfangs ein geistiges und später ein schwach saures Destillat erhalten. Das letztere enthielt ein wenig Essigsäure, das erstere unzersetztes Aceton und ohne Zweifel Holzgeist. Der Rückstand enthielt kaum noch Spuren von organischen Stoffen. Bei der Einwirkung des Kaliums auf Aceton werden also genau dieselben Produkte erhalten, wie bei der Einwirkung des Kalihydrats.

Wird von der Formel des Acetons 1 At. Holzäther abgezogen, so bleibt $C_4 H_6 O$ übrig. Dies entspricht dem Acetyloxyd. Demnach könnte das Aceton angesehen werden als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Holzäther. Die gleiche Zusammensetzung hat auch der Mesit. Aceton und Mesit sind demnach, könnte man folgern, dieselben Substanzen. Dagegen aber lässt sich einwenden: Aceton mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, Mesit schwimmt auf Wasser und löst sich in demselben nur in geringer Menge auf; Aceton siedet bei 55°, Mesit erst bei 71°; das specifische Gewicht des Acetongases ist nach Dumas 2,023, das des Mesitgases beträgt 2,85. Wird daher im Acetongas eine vierfache Verdichtung der Bestandtheile angenommen, so findet beim Mesitgas nur eine dreifache statt. Ferner entsteht bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Mesit, neben Xylit und Xylitharz, stets noch Xylitnaphtha. Beim Aceton wird jedoch keine Spur des letzteren gebildet. Da jedoch Xylitnaphtha ebenfalls in Xylitöl und Xylitharz übergeht, so könnte angenommen werden, dass bei der grossen Menge Kalihydrat, welche wir auf Aceton einwirken liessen, die Xylitnaphtha wohl anfangs gebildet, aber dann wieder zersetzt wurde. Die Einwendung gilt aber nicht für das Kalium; dieses giebt beim Mesit stets Naphtha, aber beim Aceton entsteht sie nicht.

Diese wenigen Vergleichungen zeigen zur Genüge, dass Mesit und Aceton zwei gänzlich verschiedene Verbindungen sind; sie sind nicht einmal isomer, in dem Sinne wie Weinsäure und Traubensäure.

Aus den Untersuchungen von Kane geht hervor, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Aceton in der Kälte Mesityloxyd (C_6 H_{10} O) gebildet wird, und die Bildung dieser Substanz bestimmt vermuthlich Kane, das Aceton als eine dem Weingeist analoge Verbindung zu betrachten. Die Produkte also, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildet werden, sind gänzlich verschieden von denen, welche durch Einwirkung des Kali's erhalten werden. Ganz anders verhält es sich bei Xylit, Mesiten etc. Diese Stoffe liefern bei Behandlung mit Schwefelsäurehydrat ganz genau dieselben *Produkte*, wie bei der Behandlung mit Kalihydrat. In beiden Fällen wird Holzäther abgeschieden, und bei Anwendung der Schwefelsäure immer Holzätherschwefelsäure gebildet. Eben so verhält sich der essigsaure Holzäther; dieser liefert mit Schwefelsäurehydrat Holzätherschwefelsäure und Essigsäure, und durch Behandlung mit Kalihydrat essigsaures Kali und Holzgeist. So lange man aber keinen Anstand nimmt, den letzteren als aus Essigsäure und Holzäther zusammengesetzt zu betrachten, kann man auch nicht die unter*acetylige* Säure und den Holzäther im Xylit bezweifeln. Der Umstand, dass durch Einwirkung des Kaliums auf Mesit Xylitnaphtha gebildet wird, ist beweisend für das Vorhandensein des Holzäthers in demselben, und gerade *die* Nichtbildung dieser Substanz beim Aceton zeigt die Abwesenheit des Holzäthers in demselben, denn an der Bildung des Xylitöls und Xylitharzes nimmt der Holzäther keinen Theil.

Aber eben so wenig wie das Aceton aus Acetyloxyd und Holzäther besteht, besteht dasselbe, wie das Verhalten zu Kalium und seine Bildungsweise beweisen, aus Wasser und Mesityloxyd. Mit demselben Rechte, mit dem man annimmt, dass das Kali eine Umsetzung der Bestandtheile im Aceton veranlasst, muss man auch annehmen, dass die Schwefelsäure die Bestandtheile auf eine andere Weise vereinigt. Auch ist nicht zu übersehen, dass *eine* Analogie zwischen den Verbindungen, welche, nach Kane, durch Einwirkung von Säure auf Aceton gebildet werden, und denen, welche aus Weingeist und Holzgeist entstehen, eigentlich gar nicht stattfindet. Die Mesitylschwefelsäure enthält nur 1 At. Schwefelsäure auf 1 At. Mesityloxyd, und sättigt nur 1 At. Basis. Das Kalksalz besteht aus C_6 H_{10} O + CaO + SO_3. Das Mesityloxyd vertritt also nicht die Stelle einer Basis, wie bei der Aetherschwefelsäure. Der doppelt-mesitylschwefelsaure Kalk ist C_6 H_{10} O + 2 CaO + 2 SO_3 + Aq. Wird Chlormesityl mit Kalihydrat behandelt, so entsteht kein Aceton, überhaupt kann aus sämmtlichen Verbindungen des Mesityls kein Aceton mehr gewonnen werden. Ferner

hat Kane keine einzige Verbindung des Mesityloxyds mit organischen Säuren hervorgebracht. (*P. A. L. S.* 299 — 312.)

Ueber essigs. Holzäther, Mesiten, Xylit, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl, Xylitharz und Methol, von Weidmann und Schweizer.

Vorliegende Abhandlung trägt besonders das Verhalten der genannten Stoffe zu Alkalien und zu Schwefelsäure nach, und bestätigt dadurch die in der frühern Abhandlung ausgesprochenen Ansichten über die Zusammensetzung und Natur derselben.

Essigsaurer Holzäther. Kalium wirkt ziemlich lebhaft unter Wärmeentwicklung auf essigsauren Holzäther ein, so dass man im Anfange das Gefäss abkühlen muss. Es findet dabei keine Gasentwicklung statt, hingegen scheidet sich sogleich ein weisses Salz in Flocken aus, und gegen das Ende der Einwirkung bräunt sich die Masse ein wenig. Nachdem man auf diese Weise die Zersetzung so weit als möglich fortgesetzt hatte, destillirte man das Ganze auf dem Wasserbade. Das geistige Destillat war, seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung zufolge, unzersetzter essigsaurer Holzäther.

Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei er sich löste und sich nur eine geringe Menge von Harz abschied, und wieder auf dem Wasserbade destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium zusammengestellt und dann abermals auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen. Was hierbei überging, war ein Gemenge von essigsaurem Holzäther mit Holzgeist.

Nachdem man das rückständige Chlorcalcium mit einigen Tropfen W. übergossen hatte, wurde es wieder auf dem Wasserbade destillirt und dabei ein geistiges Destillat erhalten, das in seinen Eigenschaften ganz mit Holzgeist übereinkam.

Nachdem die durch Einwirkung von Kalium auf essigsauren Holzäther erhaltene Masse auf die angeführte Weise behandelt worden war, wurde die etwas braun gefärbte alkalische Lösung in mehrere Theile getheilt und damit folgende Versuche vorgenommen: Eine kleine Menge von der Lösung absorbirte in einer graduirten Glasröhre, die mit Quecksilber gesperrt war, eine merkbare Menge von Sauerstoff. Eine andere Quantität wurde mit etwas Essigsäure übersättigt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, wobei sogleich eine sehr starke Reduction erfolgte. Ein dritter Theil wurde mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen. Dabei erhielt man ein stark saures Destillat, auf dem einige Oeltropfen schwammen. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die Lösung nach der Filtration

abgedampft. Es blieb dabei ein etwas gelblich gefärbtes Salz zurück, welches in seinen Eigenschaften mit dem essigsauren Baryt übereinstimmte. Eine neue Quantität der alkalischen Lösung wurde, nachdem sie durch Filtriren von der geringen Menge des indifferenten Harzes getrennt worden war, mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich höchst wenig eines sauren Harzes abschied. Aus der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit wurde alsdann durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak ein gelblicher Niederschlag erhalten, aus dem Schwefelwasserstoff eine unbedeutende Menge einer sauren in Wasser löslichen Substanz abschied, welche sich auch bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit bildet.

Das Kalium entzieht also der Essigsäure in dem essigsauren Holzäther eine gewisse Quantität Sauerstoff, dadurch entsteht Kali, das sich mit der niedrigeren Oxydationsstufe des Acetyls (wahrscheinlich unteracetyliger Säure) und vielleicht auch mit dem Holzäther verbindet.

Wird essigsaurer Holzäther mit Schwefelsäure zusammengebracht, so vermischen sich beide Stoffe unter schwacher Erwärmung und dabei färbt sich das Gemenge kaum gelblich. Es beginnt gleich anfangs eine Zersetzung des essigsauren Holzäthers; nach einigen Tagen ist derselbe vollständig zersetzt, Wasser scheidet aus dem Gemische nichts mehr ab und der Geruch des Aethers ist völlig verschwunden, hingegen besitzt das Gemenge den Geruch einer starken Essigsäure. Durch Sättigung einer solchen mit W. verdünnten Mischung mit Kalk, Trennung der Lösung vom Gyps und Abdampfen derselben wurde ein Gemenge von essigsaurem und holzätherschwefelsaurem Kalk erhalten, welcher letztere, nach der Trennung vom grössten Theile des essigsauren Kalks durch Krystallisation und Weingeist, an der Eigenschaft erkannt werden konnte, in höherer Temperatur sich in schwefels. Kalk, schwefels. Holzäther, welcher durch seinen eigenthümlichen Geruch ausgezeichnet ist, und schweflige Säure zu zersetzen. Eine andere Mischung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation eine grosse Menge reiner Essigsäure. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, die Bildung von anderen Stoffen nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Bei Destillation mit Schwefelsäure giebt essigs. Holzäther Essigsäure, schweflige Säure und Kohlenrückstand.

Mesiten. Wenn man wasserfreien Xylit mit gleichen Theilen Schwefelsäure destillirt, erhält man sehr wenig Mesiten, sondern fast blos Methol. Wendet man hingegen Xylit an, der eine gewisse Quantität Wasser enthält, oder eine etwas wasserhaltige Schwefelsäure, so bekommt man eine ziemlich beträchtliche Menge von Mesiten. Der Grund hiervon liegt ohne Zweifel darin, dass bei der Vermischung des wasserfreien Xylits mit concentrirter Schwefelsäure jener gleich im Anfang grösstentheils in Holzätherschwefelsäure

verwandelt wird, aus der dann bei der weiteren Einwirkung kein Mesiten mehr entstehen kann.

Wie früher schon angegeben, schwillt Mesiten mit Kali zu einer gallertartigen Masse an, die sich nach einiger Zeit bei Ueberschuss von Kali braun färbt. Beim Uebergiessen der gelben Masse mit Wasser schied sich auf der Oberfläche ein braunes Oel aus, welches, mit Wasser destillirt, zuerst ein Gemenge von Mesit mit Xylitnaphtha und später Xylitöl lieferte, während in der Retorte Xylitharz zurückblieb. Die wässrige Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure destillirt, ein stark saures Wasser, welches, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, nach dem Abdampfen eine ziemliche Quantität essigs. Baryt lieferte.

Hieraus geht hervor, dass die Einwirkung des Kalis auf Mesiten analog ist mit derjenigen des Kalis auf Xylit, und dass also hiernach das Mesiten wirklich als acetyligsaurer Holzäther betrachtet werden kann.

Kalium wirkt sehr lebhaft auf Mesiten ein, ohne dass dabei Gas entwickelt wird. Es scheidet sich sogleich ein weisses Salz aus, das bei fortgesetzter Einwirkung nicht im mindesten gefärbt wird. Selbst unter dem Einflusse von Wärme bleibt die Masse farblos bis zu Ende der Einwirkung. Beim Lösen einer so behandelten Masse in Wasser schied sich auf der Oberfläche eine farblose ölartige Flüssigkeit aus. Dieselbe wurde abgeschieden und auf dem Wasserbade destillirt. Hierbei ging eine geistige Flüss., ohne Zweifel unzersetztes Mesiten, über, während Xylitnaphtha zurückblieb, die nicht die geringste Menge von Xylitöl und Xylitharz enthielt. Die alkalische Flüssigkeit gab bei der Destillation mit Schwefelsäure ein saures W., das, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eine ziemlich bedeutende Menge von essigsaurem Baryt lieferte.

2 Atome Kalium entziehen 2 At. Mesiten 2 At. Sauerstoff, wodurch 2 At. Mesit gebildet werden, von denen 1 Atom augenblicklich durch das gebildete Kali in Acetyloxydkali und Holzätherkali zerlegt wird. Das Acetyloxydkali reducirt dann in seinem Entstehungsmomente das andere Atom Mesit zu Xylitnaphtha und verwandelt sich selbst in xylitsaures Kali, mit welchem die Xylitnaphtha verbunden bleibt und so der weiteren Einwirkung des Kaliums entzogen wird.

Beim Vermischen von Schwefelsäurehydrat mit Mesiten wird nur sehr wenig Wärme entwickelt, und die Mischung färbt sich schwach braun, welche Färbung nach einigen Tagen etwas stärker wird. Beim Vermischen eines solchen Gemenges mit Wasser schied sich ein braunes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Mesiten, Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz getrennt werden konnte. Die von diesem Oele getrennte bräunliche Flüssigkeit enthielt Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von einem Harze. Auch die Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf Mesi-

ten stimmt, diesen Versuchen zufolge, mit der Ansicht überein, dass dasselbe acetyligsaurer Holzäther sei. Bei Destillation mit Schwefelsäure verhält sich Mesiten wie essigs. Holzäther.

Xylit und Schwefelsäure. Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylit findet bedeutende Wärmeentwicklung statt, und gleich anfangs färbt sich das Gemische dunkelbraun und wird dickflüssig. Beim Vermischen eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Xylit, welches einige Tage stehen gelassen worden war, mit Wasser, bildete sich eine rothbraune Flüss., auf welcher sich nach einiger Zeit ein schwerflüssiges schwarzbraunes Oel sammelte. Nachdem die untere Flüss. sich geklärt hatte, wurde sie von dem Oele getrennt. Ein Theil derselben lieferte bei der Destillation über freiem Feuer, nachdem der unzersetzte Xylit im Wasserbade abdestillirt worden war, eine ziemliche Menge Essigsäure. Ein anderer Theil gab nach der Sättigung mit Kalk eine farblose Lösung von essigsaurem und holzätherschwefelsaurem Kalk. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um die Gegenwart von anderen Stoffen in dieser Flüssigkeit nachzuweisen, gaben blos einige Spuren von den Nebenprodukten, welche auch bei der Einwirkung von Kali auf Xylit erhalten werden.

Das von der so eben beschriebenen Flüssigkeit getrennte braune Oel wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, während ein dunkelbraunes Harz zurückblieb. Das *flüchtige* Oel war ein Gemenge von Mesit, Xylitnaphtha und Xylitöl. Durch fractionirte Destillation, wobei das Destillat in 5 Portionen gesammelt wurde, konnten diese Stoffe isolirt werden.

Das Harz, welches bei der Destillation mit Wasser zurückgeblieben war, wurde in 95 procentigem Alkohol gelöst und dann mit 70 procentigem vermischt, wodurch eine grosse Menge von gelben Flocken niedergeschlagen wurden, welche sich nach einiger Zeit, besonders beim gelinden Erwärmen, zu einer rothgelben harzigen Masse sammelten. Beim Verdunsten der Lösung, aus welcher das gelbe Harz gefällt worden war, blieb das gewöhnliche Xylitharz zurück.

Das durch schwachen Weingeist gefällte gelbe Harz wurde mehrmals in starkem Weingeist gelöst und wieder durch schwächeren gefällt, um es von allem anhängenden braunen Harze zu reinigen, und dann längere Zeit im Wasserbade geschmolzen. Zur Unterscheidung der beiden Harze kann man sie einstweilen mit den Namen braunes und gelbes Xylitharz bezeichnen.

Im reinen Zustande stellt das gelbe Xylitharz eine rothgelbe spröde Masse dar, welche beim Reiben nicht weich wird wie das braune. Im Wasserbade schmilzt es leicht, in starkem Weingeist und Aether ist es mit

gelber Farbe löslich, in schwachem Weingeist hingegen ist es fast unlöslich. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen. Die weingeistige Lösung desselben wird von einer weingeistigen Lösung des essigsauren Bleioxyds nicht gefällt, durch Zusatz von Ammoniak aber entsteht ein gelber flockiger Niederschlag. Eine Untersuchung desselben auf Schwefel gab ein negatives Resultat. Die Elementaranalyse fiel folgendermassen aus:

C	80,12	80,55
H	10,04	9,79
O	9,84	9,66
	100,00	100,00

Das gelbe Xylitharz besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung wie das braune.

Die Zersetzung des Xylits durch Schwefelsäure ging bei Anwendung von 1 Th. Schwefelsäure auf 2 Th. Xylit nur unvollkommen von statten. Beim Vermischen eines solchen Gemisches mit Wasser wurde nur wenig Oel abgeschieden, welches grösstentheils aus Mesit und Xylitnaphtha bestand. Bei Anwendung von 3 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Xylit ging die Zersetzung so weit, dass beim Vermischen mit Wasser nur wenig eines ganz dicken Oeles abgeschieden wurde, welches blos aus Harz und Xylitöl bestand; zugleich bildete sich etwas schweflige Säure.

Bei Destillation mit Schwefelsäure giebt Xylit die bereits früher erwähnten Produkte.

Mesit färbt sich beim Vermischen mit Schwefelsäure unter schwacher Wärmeentwicklung dunkelbraun. Beim Vermischen eines solchen Gemisches, welches einige Zeit sich selbst überlassen worden war, mit Wasser, bildete sich, wie beim Xylit, eine rothbraune Flüssigkeit, auf welcher sich ein dickes braunes Oel sammelte. Die wässrige Flüssigkeit enthielt dieselben Produkte, wie diejenigen, welche aus Xylit entstehen. Eben so enthielt das Oel dieselben Substanzen wie dasjenige aus Xylit, nämlich noch unzersetzten Mesit, Xylitnaphtha, Xylitöl und braunes und gelbes Xylitharz.

Auch bei Destill. mit Schwefels. verhält sich Mesit wie Xylit.

Das spec. Gew. des Mesitdampfes wurde = 2,85 gefunden; die Formel giebt bei Annahme 3facher Verdichtung 2,69585.

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Xylitnaphtha wurde ebenfalls eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, welche beim Vermischen mit Wasser, nachdem sie einige Zeit stehen gelassen worden war, eine rothbraune Flüssigkeit lieferte, welche Schwefelsäure, Holzätherschwefelsäure, Essigsäure und Spuren von Harz enthielt; die Menge von Essigsäure war hier noch geringer als beim Mesit. Aus dieser Flüssigkeit sammelte

sich ein Oel, welches aus unzersetzter Xylitnaphtha, Xylitöl und braunem und gelbem Xylitharz bestand.

Xylitöl mischt sich mit Schwefelsäure in allen Verhältnissen; es wird dabei dunkelbraun und dickflüssig und erwärmt sich ein wenig, zugleich entwickelt sich etwas schweflige Säure. Diese Erscheinungen treten noch stärker hervor, wenn man die Mischung längere Zeit stehen lässt. Beim Vermischen eines so behandelten Xylitöls mit Wasser bildete sich eine braunrothe Flüssigkeit, über welcher sich ein dickes, dunkelbraunes Oel abschied. Dasselbe konnte durch Destillation mit Wasser in unzersetztes Xylitöl und in braunes Xylitharz getrennt werden; von dem gelben hatte sich nichts gebildet.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze. Verschiedene Versuche, welche vorgenommen wurden, um darin andere Stoffe aufzufinden, namentlich etwa eine schwefelhaltige Säure, gaben ein negatives Resultat.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Xylitöl ist also blos eine oxydirende; $(C_{12}H_{18})O$ verwandelt sich in $(C_{12}H_{18})O_{1\frac{1}{2}} = 2C_{12}H_{18} + 3O$. Dieselbe Veränderung erleidet das Xylitöl auch, wenn man es längere Zeit bei einer Temperatur von 50° bis 80° der Luft aussetzt. In einigen Tagen hat es sich vollständig in braunes Xylitharz verwandelt, und von dem gelben bildet sich auch hierbei nichts.

Wird Xylitöl und Schwefelsäure destillirt, so entwickelt sich schweflige Säure, und man erhält ein Destillat, welches Methol und Essigsäure enthält, in der Retorte bleibt eine schwarze Masse.

Das braune Xylitharz löst sich in Schwefelsäure fast in allen Verhältnissen; dabei findet eine schwache Erwärmung statt, es entwickelt sich etwas schweflige Säure und man erhält eine schwarze schmierige Masse. Als eine solche Mischung, welche längere Zeit stehen gelassen worden war, mit Wasser vermischt wurde, bildete sich eine braune Flüssigkeit, in welcher sich ein Harz abschied. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure, schweflige Säure und Spuren von Essigsäure und dem Harze; andere Stoffe konnten darin nicht gefunden werden. Das abgeschiedene Harz wurde mit 70procentigem Weingeist behandelt, welcher unverändertes Xylitharz auflöste, während ein braunes Pulver zurückblieb, welches selbst in wasserfreiem Alkohol höchst schwierig löslich war. Von dem gelben Xylitharze hatte sich auch hier nichts gebildet.

Das braune Pulver ist ein eigenthümliches Harz, welches bei 100° noch nicht weich wird und erst in einer viel höheren Temperatur zu einer schwarzen Masse zusammenschmilzt, wodurch es sich besonders von dem braunen und gelben Xylitharze unterscheidet. In Wasser ist es unlöslich,

und in wasserfreiem Weingeist und Holzgeist schwierig löslich, hingegen leicht löslich in Aether und Xylit. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen. Es ist frei von Schwefel, die Analyse gab folgendes Resultat:

C	83,27	48	84,00
H	9,38	64	9,14
O	7,35	3	6,86
	100,00		100,00

Das gelbe Xylitharz erleidet vom Schwefelsäurehydrat dieselbe Veränderung wie das braune.

Wird Xylitharz mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man Essigsäure, schweflige Säure und Methol; die Menge des letzteren ist aber unbedeutender als bei der Destillation der Schwefelsäure mit Xylitöl; im Rückstande bleibt eine schwarze Substanz.

Methol. Die Verf. haben neuerdings gefunden, dass ganz reiner Holzgeist mit Schwefelsäure kein Methol giebt. — Das aus Xylit und Schwefelsäure auf die angegebene Art dargestellte Methol zeigte nach der Reinigung den gewöhnlichen aromatischen Geruch, der aber an schwefelsauren Holzäther erinnerte. Man destillirte es noch einmal für sich, und wechselte die Vorlage erst, als eine ziemlich bedeutende Menge von dem Oele übergegangen war. Das erste Destillat zeigte denselben Geruch, wie die zur Destillation angewandte Substanz. Das bei der fortgesetzten Destillation übergehende Oel hatte aber nicht mehr ganz den gleichen Geruch, sondern theilte mehr in gewisser Beziehung den Geruch des Terpentinöls. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Methols von zwei verschiedenen Bereitungen gab folgende Resultate:

C	89,13	88,00	4	89,09
H	10,87	11,28	6	10,91
	100,00	99,28		100,00

Hiernach ist also das Methol ein Kohlenwasserstoff, und nicht, wie die frühere Analyse bestimmt hatte anzunehmen, das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs. Die Verschiedenheit in den Resultaten rührt wahrscheinlich daher, dass das zu den früheren Analysen angewandte Methol noch etwas schwefelsauren Holzäther enthielt.

Das Methol lässt sich nicht mit Schwefelsäure mischen; um beide daher in nähere Berührung zu bringen, muss man sie beständig zusammenschütteln. Nach und nach vermindert sich das Methol und in dem Maasse schwärzt sich die Schwefelsäure; dabei wird viel schweflige Säure entwickelt. Wenn die Masse ruhig stehen gelassen wird, scheidet sich das Methol immer wieder oben ab, und es sind viele Tage und öfteres Umschütteln nöthig, bis dasselbe ganz verschwunden ist. Dabei bemerkte man einmal die Bildung

von Krystallen. Die auf diese Weise behandelte Masse wurde mit Wasser vermischt, wobei sich das Ganze in drei Schichten theilte, in eine untere wässrige, beinahe farblose, eine mittlere, schwarze dickflüssige, und eine obere, etwas gelblich gefärbte. Die untere Flüssigkeit wurde von den beiden oberen getrennt, welche letztere, wegen der Dickflüssigkeit der einen, sich nicht scheiden liessen. Dieselben wurden zusammen mit Wasser gewaschen und mit Wasser der Destillation unterworfen; dabei ging ein beinahe farbloses Oel über, das in zwei Portionen aufgesammelt wurde. In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung kamen beide Portionen mit unverändertem Methol überein.

Nachdem das Oel vollständig abdestillirt worden war, blieb ein schwarzes weiches Harz zurück, von dem sich nicht eine Spur in Weingeist löste; in Aether löste es sich hingegen leicht auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb das Harz wieder als eine schwarze, weiche Masse zurück. Wir wollen dasselbe Metholharz nennen. Es ist in Weingeist und Holzgeist ganz unlöslich, hingegen löst es sich leicht in Aether und Xylit. Es ist schwerer als Wasser und wird bei gelinder Wärme schon vollkommen flüssig. Von Kalilauge wird es nicht verändert. Die Analyse des Metholharzes lieferte folgende Resultate:

C	86,00	86,68		24	85,96
H	9,57	9,70	9,74	32	9,35
O	4,43	3,62		1	4,69
	100,00	100,00			100,00

Durch den Einfluss der Luft wird aus Methol kein Harz gebildet; wenn es längere Zeit bei einer etwas höheren Temperatur derselben ausgesetzt wird, so verdunstet es nach und nach ohne Rückstand.

Die saure Flüssigkeit, die von dem so eben untersuchten Oel und Harz getrennt worden war, wurde mit Kalk gesättigt, die Lösung filtrirt und abgedampft. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Weingeist blieb etwas Gyps zurück; nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung erhielt man ein weisses krystallinisches Kalksalz, welches folgende Eigenschaften zeigte: In Wasser löste es sich wieder leicht auf, beim Kochen der Lösung wurde es nicht zersetzt. In höherer Temperatur entwickelte sich daraus ein ölartiger Körper, der nichts anderes als Methol zu sein schien; nachher schwärzte sich die Masse und entwickelte schweflige Säure. Mit Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, nahm es eine purpurrothe Farbe an. Verschiedene Versuche, darin Essigsäure nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Die Analyse des bei 90° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate:

C	38,45	12	38,44
H	4,90	18	4,70
SO_3	41,52	2	41,96
CaO	16,02	1	14,90
	100,89		100,00

Hiermit stimmt die Formel $C_{12}\ H_{18}\ \dddot{S}_2\ \dot{C}a$ überein.

				Berechnet.
12	At.	Kohlenstoff	917,22	38,44
18	-	Wasserstoff	112,31	4,70
2	-	Schwefelsäure	501,16	41,96
1	-	Kalk	356,02	14,90
			1886,65	100,00

Das Methol ist also sehr wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}$, und wir wollen dem zufolge die Säure, die in dem Kalksalze vorkommt, Metholschwefelsäure nennen; im freien Zustande ist dieselbe wahrscheinlich $C_{12}\ H_{18}\ \dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Die kleinen Krystalle, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Methol bemerkt wurden, sind ohne Zweifel diese Säure gewesen.

Das Methol könnte als das Radikal des Xylitöls und des Xylitharzes angesehen werden; dagegen scheint aber zu sprechen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Methol weder das eine, noch das andere entsteht.

Bei der Destillation von Methol mit Schwefelsäure bildet sich höchst wenig Essigsäure, schweflige Säure, ein Theil des Methols geht unverändert über, und zurück bleibt eine kohlige Masse. *(P. A. L. S.* 265—299.)

Kleinere Mittheilungen.

Kreosot gegen Verbrennungen, und zwar bei unverletzter Epidermis rein, bei verletzter Oberhaut in Form des mit Kreosotwasser getränkten Fliesspapiers empfiehlt R. Boettger sehr. *(Annal. der Pharm. XXXIV. p.* 94.)

Bildung von Ameisensäure aus Weinsäure. Wenn man nach R. Boettger 2 Th. Mennige und 1 Th. krystall. Weinsäure zu feinem Pulver reibt, das Gemenge mit wenig Wasser befeuchtet und tüchtig durch einander arbeitet, so entwickelt sich viel Wärme und bald starker Ameisensäuregeruch. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 94.)

Flüssigkeit aus einer Ranula. C. Gmelin hat in dem flüssigen Inhalte einer Froschgeschwulst 94,6 p. c. Wasser und 5,4 feste Bestandtheile, nämlich ein lösliches Eiweiss mit wenig Osmazom, Speichelstoff (?), Fett und einigen Alkalisalzen gefunden. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 95 — 97.)

Löslichkeit des Schwefelkupfers in mehrern Schwefelsalzen. Woehler hat gefunden, dass sich Schwefelkupfer nicht unbedeu-

tend in den Sulfarseniaten, Sulfantimoniaten und Sulfostannaten der Alkalien auflöst. Besonders im Natrium-Sulfantimoniat Tropft man in eine Auflösung von Schwefelarsen in Schwefelwasserstoffammoniak eine Kupferlösung, so wird der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln wieder klar aufgelöst. Ein analytisch nicht unwichtiger Umstand. (*Ann. d. Ph. XXXIV. p.* 236.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



29. August 1840. №. 35.

Redaction: *Dr.* **A. Weinlig** und *Dr.* **E. Winkler.**

Ueber Senföl, Löffelkrautöl und Myrosyn, von J. E. Simon.

Bei der Zersetzung des Senfölammoniaks durch Bleioxyd u. s. w. entsteht nicht, wie Robiquet und Bussy angeben, eine Base, sondern zwei, eine schmierige, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche, und eine feste, in Aether nicht, in Alkohol schwer, aber in Wasser lösliche. Durch Destill. mit Schwefelsäure giebt das Senfölammoniak eine Säure von der Reaction der Schwefelblausäure auf Eisenoxyd.

Man kann das Senföl selbst entschwefeln, wenn man 1 Th. Oel, etwa 2 — 3 Th. Wasser und 10 — 12 Th. frisch gefälltes, nicht ganz trocknes Bleioxydhydrat in einem gut verschlossenen Gefässe bei gelinder Wärme digerirt; nach mehreren Tagen, während welcher das Gemisch oft und anhaltend geschüttelt werden muss, ist der stechende Senfölgeruch verschwunden, das Gemisch hat einen knoblauch- oder rübenartigen Geruch angenommen und das Bleioxyd ist schwarz geworden. Nun kann man dasselbe in einer Porcellanschale im Wasserbade unter stetem Umrühren völlig austrocknen, wodurch die letzten Antheile Schwefel noch ans Blei treten, und das Senföl ist nun ganz entschwefelt, das Gemisch hat auch allen Geruch verloren. Destillirt man dieses schwarze Pulver, welches zum grössten Theil aus Schwefelblei besteht, mit Wasser aus dem Chlorcalciumbade, so geht ein stark ammoniakhaltiges Wasser über, in dem Rückstand aber ist neben dem Blei ein schwefelfreier, krystallisirbarer Körper enthalten, der in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, mithin durch Aussüssen leicht vom Schwefelblei

zu trennen ist, und, wie gesagt, aus allen diesen Lösungsmitteln leicht krystallisirt (aus Wasser am schönsten). Dieser Körper, für welchen der Verf. den Namen Sinapolin vorschlägt, ist mit Wasser destillirbar, ohne sich zu zersetzen; er ist ferner sublimirbar, schmilzt bei 90° C., zersetzt sich bei 170° bis 180° C. und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sowohl in Schwefel- wie in Salpetersäure, wird aber bei erhöhter Temperatur von ersterer Säure gebräunt, während ihn Salpetersäure in eine Säure verwandelt. Durch Behandlung des Senföls mit Aetzkali und nachherige Entschweflung durch Bleioxyd erhält man ebenfalls Sinapolin. Der Stoff ist $= C_{28}\ H_{26}\ N_{8}\ O_{4}$.

Die Angaben Bussy's über Myrosyn bestätigt der Verf. vollkommen und hat sich überzeugt, dass sein Sinapisin nur ein den nicht verseifbaren krystallisirbaren Fetten verwandter indifferenter Stoff ist.

Das Löffelkrautöl ist dem Senföl äusserst ähnlich, giebt eine Ammoniakverbindung von völlig ähnlichem Verhalten und bei der Entschweflung auch einen krystallisirbaren Körper. Es kocht aber erst bei 156—159° C. Getrocknetes Löffelkraut riecht nicht mehr, giebt auch, für sich mit Wasser destillirt, kein Oel; wohl aber wird nach Myrosynzusatz Oel gebildet.

Das Myrosyn lässt sich sehr leicht darstellen. Man darf nur Mehl von weissem Senf mit Wasser zu einem dünnen Brei anrühren, und das Ganze auf ein Filtrum oder auf einen Spitzbeutel von Filz giessen. Das durchlaufende Wasser ist die schönste Myrosynlösung; auch erhält man ein ölhaltiges Wasser, wenn man etwa zwei Theile Löffelkrautpulver und einen Theil trocknes weisses Senfmehl zusammen mit Wasser destillirt; denn dass der weisse Senf durchaus kein Oel, nicht einmal ein riechendes Wasser giebt, ist hinlänglich von vielen Seiten dargethan.

Schon bei der Bearbeitung des schwarzen Senfes auf Sinapisin hat der Verf. zwei Substanzen kennen gelernt, die der Erwähnung verdienen. Eine destillirbare Säure, welche man erhält, wenn man schwarzen Senf (er sei mit Alkohol behandelt oder nicht) mit Wasser auszieht, welches mit kohlensaurem Natron basisch gemacht ist. Es verbindet sich in diesem Falle mit dem Natron eine Säure, die auf Silberlösung wie Ameisensäure wirkt, sich von derselben eben sowohl durch grössere Löslichkeit des Bleisalzes, wie auch durch eine ganz andere Krystallisation unterscheidet. Diese Säure, für die der Verf. den Namen Senfsäure, *Acidum sinapinicum*, vorschlägt, wird durch Schwefelsäure und nachmalige Destillation vom Natron und den mit ausgezogenen extractiven Bestandtheilen getrennt, und kann wie Essig- und Ameisensäure durch Binden an Natron, durch Abdampfen der neutralen Verbindung, durch nachherige Vermischung mit Schwefelsäure und darauf erfolgende Destillation concentrirt werden; sie giebt leichtlösliche Verbindungen,

die viel schwerer als die ameisensauren Salze krystallisiren. Das senfsaure Blei löst sich in 4—5 Th. kalten Wassers, während ameisensaures eine viel grössere Menge erfordert. Zur Bildung des Senföls wirkt diese Säure nicht mit, denn wenn man Senf, dessen Myrosyn durch Alkohol unwirksam gemacht worden, mit Wasser übergiesst und dasselbe durch Natron basisch macht, erzeugt hinzugefügtes Myrosyn dennoch Senföl.

Den zweiten Körper erhält man, wenn man den Senf mit Wasser auszieht, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist. Alkalien fällen aus diesem geklärten Wasser einen Körper, der alle Eigenschaften einer Pflanzenbase hat, der sich aber bei näherer Untersuchung als phosphorsaurer Kalk mit organischer Materie verbunden zu erkennen giebt.

Der Verf. ist mit Bussy's Ansicht, dass im Senf myronsaures Kali das überwiegende Princip sei, nicht einverstanden, schon weil es unwahrscheinlich sei, dass ein schwefelfreier Körper einen schwefelreichen erzeuge. In der That nimmt auch die Oelbildung ab, wenn man den Flüssigkeiten, die mit Myrosyn Senföl geben, den Schwefel z. Th. entzieht. Bussy zieht Senf, dessen Myrosyn durch Spiritus unwirksam gemacht ist, nachdem er wieder getrocknet, mit kaltem Wasser aus. Die geklärte Flüssigkeit wird vorsichtig zur Syrupsconsistenz gebracht, mit Spiritus versetzt, wodurch eine klebrige Masse abgeschieden wird, die im Wasser, aber nicht in Alkohol löslich ist. Diese klebrige Masse, die nach seinen Ansichten kein, oder nur höchst wenig myronsaures Kali enthalten soll, liefert mit Myrosyn Senföl, welches durch Destillation abgeschieden werden kann.

Die hierauf übrigbleibende Flüssigkeit wird wieder zur Syrupsconsistenz gebracht und mit schwachem Alkohol vermischt. Es soll das myronsaure Kali daraus niederfallen, doch hat dies dem Verf. nicht gelingen wollen; wohl gelang es aber, wenn man die syrupsartige Flüssigkeit vorher mit starkem Alkohol von 0,835 so lange schüttelte, wie dieser sich noch davon färbte. Es wird durch diese letzte Operation wahrscheinlich eine die Krystallisation hindernde Harzmasse getrennt. Wird der Alkohol verjagt, so erzeugt die bleibende Weichharzmasse mit Myrosyn ebenfalls Senföl.

Vermischt man hierauf die übrigbleibende Flüssigkeit, die ohne Abdampfen schon eine dickige, syrupsartige Consistenz hat, mit gleichen Theilen Alkohol und Wasser, so sieht man, beinahe augenblicklich, kleine flitterartige Krystalle entstehen, die derselben ein Ansehen geben, wie wenn man Schillerstoff in Wasser rührt. Nach Absonderung der Krystalle erhält man durch abermaliges Abdampfen und Vermischen mit Spiritus mehr Krystalle, überzeugt sich aber bald, dass die senfölerzeugende Kraft des Präparates durch die Abscheidung der Krystalle keineswegs geschwächt, sondern eher verstärkt ist. Das auf einem Filtrum gesammelte Salz, das durch Abwaschen wohl ge-

reinigt werden muss, ist aber das einzige Produkt dieser Arbeit, welches beim Vermischen mit Myrosyn durchaus kein Senföl erzeugt.

Versucht man es auf dem Platinblech zu verbrennen, so findet man, dass es der Einäscherung widersteht, dabei decrepitirt, und dass man es also mit einem unorganischen Stoff, der sich bei näherer Prüfung für schwefelsaures Kali zu erkennen giebt, zu thun hat. (*P. A. L. S.* 377—384.)

Ueber Telluräthyl, von Woehler.

Die Bildung des Telluräthyls geschieht sehr leicht durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Aethyloxydbaryt mit Tellurnatrium, deren Auflösungen in Wasser mit einander destillirt werden. Um die leichte Oxydation des letzteren an der Luft möglichst zu verhüten, bringt man es im festen Zustande, so wie es durch Glühen von Tellur oder nativem Tellurwismuth mit kohlensaurem Natron und Kohle erhalten worden ist, in die bereits im Destillationsgefäss enthaltene und erwärmte Barytsalzlösung. Das Telluräthyl geht, anfänglich unter hohem Aufschäumen des Gemisches, mit Wasser über.

Es ist ein tief gelbrothes Liquidum, ungefähr wie Brom, nur heller; es ist schwerer als Wasser, worin es sich nur unbedeutend auflöst; es besitzt einen sehr starken, höchst widerwärtigen, lange haftenden Geruch, der zugleich an den des Schwefeläthyls und den des Tellurwasserstoffgases erinnert. Dabei scheint es in hohem Grade giftig zu sein. Sein Siedpunkt ist unter + 100°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, leuchtenden, bläulich gesäumten, sehr sonderbar aussehenden Flamme, und unter Verbreitung eines dicken weissen Dampfes von telluriger Säure. An der Luft bedeckt es sich mit einer anfangs gelblichen, nachher weiss werdenden Rinde, und verwandelt sich nach und nach gänzlich in tellurige Säure. Wird es dabei von directem Sonnenlichte getroffen, so fängt es sogleich an zu rauchen und seine Oxydation geht dann augenscheinlich rascher vor sich, wiewohl, selbst in reinem Sauerstoffgas, nicht so heftig, dass eine freiwillige Entzündung eintritt. Von Salpetersäure wird es mit grosser Heftigkeit und unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst. Mischt man zu dieser Auflösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein schweres, farbloses Liquidum in ölartigen Tropfen aus, dessen Natur nicht untersucht ist.

Nach der Aetherformel berechnet, muss das Telluräthyl 68,53 p. c. Tellur enthalten. Die Analyse gab 68,75. (*P. A. L. S.* 404—406.)

Ueber Jodkalium-Quecksilberjodid; von R. BRANDES und G. BOEHM.

Bekanntlich wendet man neuerdings das Jodkalium in Verbindung mit Quecksilberjodid als Heilmittel an, und TOGNIO, WÜRZLER und Andere haben Vorschriften zu Anwendung dieser Verbindung gegeben. Nun hat aber BOULLAY schon 1827 gezeigt, dass sich beide Jodide in mehreren Verhältnissen, je nach den Umständen verbinden können. Es ist daher wichtig, zu bestimmen, welche dieser Verbindungen eigentlich die gewünschte ist und wie man zu verfahren hat, um dieselbe stets zu erhalten. Die folgenden Versuche der Verf., welche die frühern BOULLAY's bestätigen, sind zu diesem Ende angestellt:

a) 2,0 Grm. Jodkalium wurden in ungefähr der zehnfachen Menge Wasser aufgelöst und dann die gleiche Gewichtsmenge Quecksilberjodid zugesetzt, die völlig aufgelöst wurde; als man noch 0,4 Grm. zusetzte, trat derselbe Erfolg ein, ein weiterer Zusatz von 0,2 Grm. wurde nicht mehr aufgenommen.

b) 2,07 Grm. Jodkalium und 2,84 Grm. Jodquecksilber, was genau den Atomzahlen beider Verbindungen entspricht, wurden mit 10 Th. Wasser in Berührung gebracht. Die Auflösung erfolgte leicht und rasch ohne alle Anwendung von Wärme. Nach dem Abdampfen wurde eine gelbliche Salzmasse erhalten, welche so lange erwärmt, bis keine Gewichtsabnahme mehr *entstand*, dem Gewichte der beiden Präparate zusammengenommen entsprach. Die einfache Verbindung besteht also aus:

Jodkalium	2070	42,16
Jodquecksilber	2840	57,84
	4910	100.

c) 2,07 Grm. Jodkalium und 5,68 Grm. Quecksilberjodid wurden mit der zehnfachen Menge Wasser digerirt, und es fand weder durch vermehrten Zusatz von Wasser, noch durch Erhitzen bis zum Kochen eine völlige Auflösung des Quecksilberjodides statt. Der ungelöste Rückstand wurde gesammelt und betrug 2,82 Grm. Die Hälfte des angewandten Quecksilberjodides war also ungelöst geblieben, und die Auflösung musste mithin ein Salz mit gleichen Atomen enthalten. Durch Verdampfen der Auflösung wurde auch ein Salz erhalten, welches dem in *b* beschriebenen völlig gleich.

d) Zur Ueberzeugung dieses Verhaltens des Wassers gegen ein Gemenge von Jodkalium und Quecksilberjodid wurden 2,07 Grm. Jodkalium mit 7,52 Grm. Jodquecksilber und der zwölffachen Menge Wasser gekocht, also auf 1 Atom Jodkalium 3 At. Quecksilberjodid. Es wurden 5,65 Grm. Quecksilberjodid ungelöst wieder erhalten. Es war also auch jetzt das gleichatomige

Salz gebildet, welches nach Verdampfen der Auflösung auch mit allen Eigenschaften desselben zurückblieb.

e) Die Salze, welche aus den Auflösungen in *c* und *d* erhalten worden waren, wurden in Gläsern zugleich im Sandbade erwärmt, um beide gleichmässig von der noch anhängenden Feuchtigkeit zu befreien, und als sie nichts mehr im Gewichte abnahmen, sogleich von jedem 2,0 Grm. abgewogen und in Wasser aufgelöst. Beide Auflösungen fällte man mit salpetersaurem Silberoxyd und erhielt dadurch zwei im Gewichte nahe übereinstimmende Niederschläge; sie wogen 2,4 Grm. 100 der Verbindung geben sonach 120 Jodsilber, diese enthalten 64,80 Jod. In 100 der Verbindung müssten sich eigentlich 63,2 Jod befinden.

Diese Reihe von Versuchen bestätigt also völlig, dass wenn Jodkalium mit vielem Quecksilberjodid und einer reichen Menge Wasser zusammenkommt, stets nur so viel von dem letztern Jodide aufgenommen wird, dass die gleichatomige Verbindung entsteht.

f) Die Anwendung dieser Verbindung in der Medicin kann sowohl in Form von Auflösung in Wasser und Alkohol als auch in Syrup geschehen, und kann jeden Augenblick durch die beiden Bestandtheile Jodkalium und Jodquecksilber, die man in dem Verhältniss von 42 : 58 in Wasser aufgelöst vorräthig hält, bereitet werden. Auf die wässrige Solution, die alkoholische Solution, so wie auf den Syrup, kann man auf die Unze 4 Gran der Verbindung rechnen, so dass jede Drachme ½ Gr. des Quecksilberjodid-Jodkaliums entspricht.

g) Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Verbindung von 2 At. Quecksilberjodid mit 1 At. Jodkalium, in sofern man davon eine medicinische Anwendung machen will, eine besondere Berücksichtigung erfordert, da dieselbe in wässriger Auflösung nicht bestehen kann, sondern sogleich zerfällt zu 1 At. Quecksilberjodid, was sich ausscheidet und zu der Verbindung von 1 At. Quecksilberjodid und 1 At. Jodkalium, die aufgelöst bleibt. Die Verf. haben diese Verbindung auf folgende Weise dargestellt: 1 At. Jodkalium wird mit 2 At. Quecksilberjodid und wenig Wasser, ungefähr so viel, wie das Gewicht des Jodkaliums beträgt, zusammengerieben und in mässige Wärme gestellt, worauf bald eine vollständige Auflösung erfolgt. Die Auflösung ist durchsichtig, gelblich gefärbt, und nach Erkalten erhält man eine krystallinische Salzmasse, die aus feinen Prismen besteht und die eine gelbe, wenig ins Grünliche ziehende Farbe besitzen. Die Verbindung entsteht ferner sehr leicht, wenn man beide Jodide in den angezeigten Verhältnissen mischt und das Gemisch erhitzt, bis es in Fluss kömmt. Endlich kann man beide Jodide in den angeführten Mengen in Alkohol von 90 p. c. auflösen und die Auflösung verdampfen. Am besten ist es, die Auflösung unter die

Klocke einer Luftpumpe über Chlorcalcium zu stellen. Man erhält dann gelbe nadelförmige oder feine prismatische, zum Theil büschelförmig und strahlig zusammengehäufte Krystalle.

Dieses Salz besitzt folgende weitere Eigenschaften: Durch Erhitzen wird es erst citrongelb, schmilzt und fliesst dann wie Oel, nach Erkalten erstarrt es zu einer grünlich-gelben, im Bruch krystallinisch-strahligen Masse. Bei stärkerm Erhitzen verliert es die gelbe Farbe und stellt zuletzt eine braune Flüssigkeit dar, die beim Erkalten zu einer im Bruch körnigen Masse erstarrt. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt es zuerst Wasser aus, beginnt dann zu schmelzen, färbt sich dunkelbraun und es sublimirt zuletzt Quecksilberjodid. In trockner Luft ist es beständig, in feuchter Luft aber zieht es Feuchtigkeit an, und bei einer schon geringen Menge derselben wird es roth, indem es sich zersetzt. So wie ihm mehr Wasser zugeführt wird, als zu seiner Constitution gehört, geht diese Zersetzung an. Auf Papier gelegt, welches kaum feucht erscheint, wird das Salz, wo es das Papier berührt, und letztes selbst roth. Wenn man eine spirituöse Auflösung des Salzes in einer flachen Schale verdampfen lässt und auf den darin entstandenen gelben Ueberzug einige Male haucht, so wird die gelbe Farbe desselben sogleich in Roth verwandelt; stellt man die Schale in die Wärme, so wird, mit der Entfernung der Feuchtigkeit, die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt. Lässt man auf das Salz einige Tropfen Wasser fallen, so scheidet sich sofort überall, wo dieses hintrifft, ein schöner scharlachrother Niederschlag ab, der nach und nach die ganze Salzmasse durchdringt. Gelbe Krystalle, die vom Dunste des Wassers berührt werden, erscheinen sogleich roth, mit Beibehaltung ihrer Form. Wird die Flüssigkeit mit dem rothen Niederschlag wieder der Wärme ausgesetzt, so wird die gelbe Verbindung in Krystallen wieder hergestellt.

Aether, so wie Alkohol von 70—98 p. c. lösen die Verbindung unzersetzt auf. Die Auflösung lässt sich in allen Verhältnissen mit diesen beiden Flüssigkeiten mischen, ohne dass die geringste Ausscheidung erfolgt.

Die Auflösung in einem wasserhaltigen Alkohol von 65—70 p. c. bietet eine interessante Erscheinung dar, wenn man sie langsam oder freiwillig verdunsten lässt. Man findet nämlich nach einiger Zeit darin schöne rubinrothe kleine Krystalle, die das Licht ganz ausgezeichnet reflectiren und einen lebhaften Demantglanz besitzen; diese Krystalle scheinen Rhomboëder und Rhombenoctaëder zu sein, wenn man sie unter der Lupe betrachtet; die Differenz in den spitzen und stumpfen Winkeln des Rhomboëders scheint aber nicht gross zu sein. Die Krystalle sind reines Quecksilberjodid.

In Bezug auf die medicinische Anwendung dieses Salzes, die vielleicht dem Arzte in besondern Fällen genehm sein könnte, wo er das Quecksilber-

jodid in dieser Form im *leichtlöslichen* Zustande anwenden wollte, scheint es nach dem ganzen *Verhalten* dieses Salzes nicht rathsam, dasselbe in trockner Form zu dispensiren. Eine Auflösung desselben in Wasser kann nicht statt finden, eben *so wenig* lässt es sich mit Syrup verbinden, auch durch diesen wird es *sofort* zersetzt, wie durch Wasser. Am zweckmässigsten möchte es sein, das Salz in starkem Alkohol aufzulösen, in Alkohol von 90 p. c., und auf die Unze desselben 4 Gran des Salzes zu rechnen, so dass jede Drachme der Auflösung ½ Gran des Salzes enthält, analog den oben gegebenen Formeln für die Verbindung mit 1 Atom des Quecksilberjodides.

b) Was die Verbindung des Jodkaliums mit 3 At. Quecksilberjodid betrifft, so verhält es sich damit ganz wie BOULLAY angegeben hat; sie existirt nur in der Wärme, wenn man in eine möglichst concentrirte Auflösung von Jodkalium 3 At. Quecksilberjodid bringt; so wie die Auflösung erkaltet, scheidet sich 1 Atom des letztern wieder aus. Diese Verbindung kann nicht wohl Gegenstand arzneilicher Anwendung sein. (*Arch. d. Pharm. XXIII. S.* 175 — 184.)

Ueber Alcornin, von FRENZEL.

Das von BILZ aus der *rad. Alcornoco* dargestellte Alcornin haben bekanntlich Andere nicht finden können.

Die von BILZ angegebene Darstellungsmethode besteht darin, dass man die mit Wasser erschöpfte Rinde mit Alkohol auszieht, den Auszug mit W. versetzt und abdampft, den Rückstand mit kaltem Aether auszieht, aus welcher Lösung das Alcornin in spiessigen Krystallen anschiesst. Oder man zieht die Rinde unmittelbar mit Aether aus, wo man den Stoff aber gelblich und stark riechend erhalten soll. Nach beiden Methoden erhielt der Verf. den Stoff, jedoch auch nach ersterer etwas gefärbt; ganz farblos aber, indem er in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann heiss filtrirt wurde, wo er beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Weingeistes in ganz farblosen, spiessigen, weissen, seidenglänzenden Krystallen anschoss. Aus einem halben Pfunde Rinde erhielt man 47 Gran ganz reines Alcornin. Der Körper hat alle die Eigenschaften, die BILZ angiebt, nur das beobachtete Verhalten gegen Schwefelsäure stimmt nicht mit dem von BILZ angezeigten überein; concentrirte englische Schwefelsäure löste ihn mit braungelber Farbe ohne Gasentwicklung auf, die Lösung mit Wasser vermischt, wurde milchig und schied einen weissen Stoff aus, der unverändertes Alcornin zu sein schien. Von concentrirter nordhäuser Schwefelsäure

wurde es mit schöner rother Farbe ohne Gasentwicklung gelöst, und durch Wasserzusatz und nachheriges Filtriren erhielt man eine braungelbliche saure Flüssigkeit und auf dem Filter blieb ein kohliger Rückstand. Hierbei bildet sich aber keine neue Säure, wie man vermuthen könnte, denn die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, hinterliess auf einem Filter nur schwefelsauren Kalk, und die abfiltrirte Flüssigkeit gab verdunstet eine gelbliche Masse, die aus einem extractivstoffartigen Körper und etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk bestand. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 173 — 175.)*

Reinigung des Honigs nach Geiseler.

Der Honig wird mit seinem gleichen Gewichte Wasser vermischt und in einem zinnernen oder verzinnten kupfernen Kessel zum Sieden gebracht. Während des Siedens, und namentlich, wenn das Gemisch überzukochen droht, wird kaltes Wasser hinzugegossen und dieser Wasserzusatz, der ungefähr der verdampften Wässrigkeit gleich sein muss, so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit sich fast ganz klar gekocht hat, was bei einem guten Honig sehr bald, bei einem weniger guten aber erst später eintreten wird. Erst jetzt wird der oben aufschwimmende Schaum abgenommen, die Flüssigkeit dann mit wenig gröblichen Holzkohlenpulver (℥j auf 2 Pfd. Honig) vermischt und auf einen wollenen, mit Wasser getränkten Spitzbeutel gebracht, auf den sie so lange zurückgegossen wird, bis sie ganz klar abläuft. Dann wird sie im Dampfbade zur gehörigen Consistenz evaporirt.

Immer wurde es bei Ausführung dieser Arbeit sehr zweckmässig gefunden, das Gemisch aus Honig und Wasser recht stark aufwallen zu lassen und während desselben das kalte Wasser hinzuzugiessen, indem eines Theils hierdurch das Kochen gemildert, andern Theils aber auch beim wieder beginnenden Sieden die Abscheidung neuer Unreinigkeiten befördert wurde. Ein während der ganzen Dauer des Kochens fortgesetztes Abschäumen bewirkt einen bedeutenden Verlust an Honig, die Unreinigkeiten vermischen sich auch bei längerem Sieden nicht wieder mit der Flüssigkeit, sie erlangen vielmehr eine festere Consistenz, sinken auf einen kleinen Raum zusammen und lassen sich dann, wenn die Flüssigkeit klar kocht, ohne viel Honig in sich eingeschlossen zurückzuhalten, leicht und vollständig mit dem Schaumlöffel abnehmen. Das Coliren geht zwar nicht immer sehr rasch von statten, aber doch auch niemals so langsam, dass ein Sauerwerden des noch verdünnten Honigs zu befürchten wäre; die Verzögerung des Durchlaufens, über welche sich viele beklagen, hat nur in einer zu starken Consistenz des zu reinigen-

den Honigs und also in einer unzureichenden Verdünnung desselben durch Wasser seinen Grund. (*Arch. der Pharm. XXIII. S.* 226—228.)

Ueber Darstellung des Morphiums und seiner Salze, von Mohr.

Für die Ausarbeitung der *Pharm. universalis* musste sich der Verf. einer Revision der verschiedenen Morphinbereitungsarten unterziehen, welche ihn auf eine neue, allen andern vorzuziehende Methode führte. Er sagt darüber Folgendes:

Der französische Codex lässt das rohe Opium viermal nach einander mit seiner zehnfachen Menge kalten Wassers ausziehen, die Flüssigkeiten auf ¼ ihres Volumens verdampfen, dann mit Ammoniak versetzen und kochend fällen. Durch das Erkalten scheidet sich das Morphium in körnigen Massen aus, die zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen werden. Das getrocknete Pulver soll nun durch zwölfstündige Maceration mit 65 procentischem Weingeist seines Farbestoffes beraubt werden, und das nach Abgiessen des Weingeistes zurückbleibende durch Lösung in kochendem 85 procentischen Weingeist krystallisirt werden; und endlich sollen die erhaltenen Morphiumkrystalle durch Kochen mit Aether von ihrem Narcotingehalt befreit werden. Diese Methode ist weder zweckmässig, noch ökonomisch, ja nicht einmal sicher. Die Ausziehung durch Wasser ist zu loben, denn mit Wasser erschöpftes Opium gab auch an Säuren ferner kein Morphium ab. Man vergesse aber nicht, um rasch und vollständig zu extrahiren, scharf auszupressen, wodurch die Arbeit ungemein beschleunigt wird. Die Fällung mit Ammoniak geschieht in der Hitze, welches, wenn überhaupt mit Ammoniak gefällt werden soll, zu loben ist. Die vorläufige Abscheidung eines fetten Stoffes durch fractionirte Fällung mit Ammoniak, wie sie zuerst Hottot, nachher auch Preuss empfohlen hat, ist nicht aufgenommen; sie ist in der That auch nicht mit Schärfe ausführbar. Die Entfärbung des gefällten Morphiums durch schwachen Weingeist ist ein sehr unsicheres und wenig leistendes Verfahren. Man löst entweder ansehnliche Mengen von Morphium mit auf, oder lässt den grössten Theil des Farbestoffs zurück. Endlich ist die Entziehung des Narcotins durch Schwefeläther die unsicherste und kostspieligste Art, diesen Bestandtheil zu entfernen.

Die Vorschrift der preussischen Pharmacopoe, wonach das Narcotin durch Kochsalz gefällt wird, ist nicht mehr zu empfehlen, weil von ungeübten Händen auch leicht ein Theil des Morphiums mitgefällt wird.

Henry und Plisson's Methode, wonach der salzsaure Opiumauszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber in Salzsäure gelöst und die

Krystalle des salzsauren Morphiums durch Auspressen und mit Kohle gereinigt werden, ist, obgleich eine der ältesten, dennoch eine der besten Vorschriften, wonach narcotinfreies Morphium erhalten wird. Nur ist zu bemerken, dass das salzsaure Morphium aus einer stark gefärbten und mit fremden Substanzen verunreinigten Lauge sehr undeutlich und mit Harzmassen vermischt sich ausscheidet; ja nicht selten belegt sich der ganze Boden der Schale mit einer schwarzen harzigen Masse, ehe nur eine Spur salzsaures Morphium sich ausscheidet; diese kann nun durch Auspressen nicht entfernt werden, und es müssen alsdann wiederholte Krystallisationen die Reinigung bewirken, wobei um so mehr relativer Verlust eintritt, mit je kleineren Mengen man operirt. Endlich behält man eine sehr unreine morphiumhaltige Mutterlauge, aus der man diesen Körper sehr schwer zu Gute machen kann, indem die Kohle das einzige Hülfsmittel ist, womit die verunreinigenden Stoffe hinweggenommen werden sollen.

Die Anwendung von Aetzkali nach Wittstock ist im Grossen eigentlich noch nicht vorgekommen, sondern mehr als sehr empfindliche Reaction vorgeschlagen worden. Und ebenso ist Couerbe's Methode mit Kalk hauptsächlich zur quantitativen Analyse des Opiums empfohlen worden.

Mohr's Methode hat das eigenthümliche, dass sie das Morphium ohne Anwendung von Weingeist in feinkrystallinischer Form darstellt. Sie schliesst sich zunächst an Couerbe's Methode an, und hat vor dieser das besondere, dass das Morphium aus seiner Auflösung in Kalk durch festen Salmiak gefällt wird, ungefähr in der Art, wie Chenevix die Thonerde aus der alkalischen Lösung mit Salmiak fällte.

Das Smyrnaische Opium wird mit seinem dreifachen Gewichte Wasser in einem kupfernen Gefässe gekocht, bis die Opiummassen, die vorher gar nicht vertheilt wurden, sich mit einem Spatel zerdrücken lassen und sich vollkommen in der Flüssigkeit vertheilen. Durch das Kochen wird die mühselige Aufschliessung des Opiums und das Malaxiren mit den Händen *(Ph. Gall.)* ganz vermieden, und in einer halben Stunde können bedeutende Mengen Opium ganz aufgethan werden. Es leuchtet nicht ein, was man durch die Anwendung von kaltem Wasser erzielen wollte. Das aufgeschlossene Opium wird durch Leinwand colirt, und die abgetröpfelten Massen stark ausgepresst. Der halbtrockne Opiumkuchen wird noch zweimal mit 3 Th. Wasser gekocht und ausgepresst; darauf ist es ganz erschöpft. Nun wird $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Opiums gebrannter Kalk, mit seinem 6 bis 8fachen Gewichte warmen Wassers zur Milch angerührt, indem man das Wasser auf einmal und nicht allmälig zusetzt, wodurch immer eine griesige Milch erzielt wird. Die Kalkmilch wird zum Kochen erhitzt und nun allmälig der Opiumauszug hinzugefügt, das Gemenge einige Minuten lang gekocht und

rasch durch Leinen colirt, ausgepresst, der Kalkkuchen noch zweimal ausgekocht und ebenso behandelt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden nun bei gelindem Feuer eingedampft, bis sie ungefähr noch das doppelte vom angewandten Opium betragen, durch ein Sternfilter filtrirt, zum Kochen erhitzt und in die Flüssigkeit so viel gepulverten Salmiak geworfen, dass der darin enthaltene Kalk vollkommen von der Salzsäure des Salmiaks gesättigt werden kann. Ein Ueberschuss von Salmiak schadet nichts. Es scheidet sich sogleich ein gelber Niederschlag ab, welcher beim Erkalten noch lange zunimmt und in körnig krystallinische Massen sich vereinigt. Diese sind vollkommen narcotinfrei. Sie werden in verdünnter Salzsäure gelöst, worin sie ganz löslich sind, und durch Eindampfen in Krystallform gebracht. Die Krystalle werden zwischen Leinwand scharf ausgepresst, die Mutterlauge noch einmal eingeengt und die Krystalle wiederum ausgepresst. Die zweite Mutterlauge wird bei einer neuen Operation von vorn herein dem Opium zugesetzt, oder, wenn aufgearbeitet werden soll, mit Kalk und Salmiak, wie oben, behandelt. Soll nun salzsaures Morphium dargestellt werden, so werden die ausgepressten Kuchen des salzsauren Morphiums einmal aufgelöst, etwa auch mit Kohle behandelt und von neuem krystallisirt. Zwischen weissem Löschpapier, und nicht frei hingelegt, getrocknet, werden sie blendendweiss erhalten. Soll dagegen reines Morphium dargestellt werden, so werden die ausgepressten Kuchen von salzsaurem Morphium in wenig heissem Wasser gelöst, in kochende Kalkmilch gegossen, filtrirt und mit Salmiak heiss gefällt, wobei sie vollkommen krystallinisch niederfallen. Sie werden nur noch mit destillirtem Wasser auf einem Filtrum abgewaschen. Es ist nicht unwesentlich zu bemerken, dass man nicht die Kalkmilch zum kochenden Opiumauszug setzen soll, weil sich sonst das Morphium, welches anfänglich ausgeschieden wird, an den heissen Wänden des Gefässes anschmelzt, während es, in den Kalk gegossen, sogleich mit einem Ueberschusse dieser Substanz in Berührung kommt; und also unmittelbar wieder in Lösung übergeht.

Es ist eigenthümlich, dass die Fällung des Morphiums mit Salmiak aus der Kalklösung immer schönere Krystalle giebt, als jene mit Salzsäure und Ammoniak besonders. Der *status nascens* des Ammoniaks scheint die Ursache dieser Abweichung zu sein. Die Krystalle sind um so deutlicher, je reiner von Farbestoffen die Laugen sind, so dass bei sehr unreinen Laugen auch wohl pulverige Niederschläge entstehen. Jedenfalls ist es ein Vortheil, den Salmiak trocken anwenden zu können, wodurch die Waschflüssigkeit um so kleiner bleibt.

Die Art, wie sich das Morphium ausscheidet, hängt ferner von der Concentration der eingedampften Kalkmorphiumlösung ab. Ist diese stark, so wird durch Zusatz von Salmiak sogleich ein starker Niederschlag erzeugt,

der durch einiges Kochen vollkommen krystallinisch wird; ist dagegen die Concentration geringer, so erscheint zuweilen im ersten Augenblicke gar keine Fällung, und erst später bemerkt man hier und dort einige Nadeln; nun aber bildet sich der Niederschlag mit rapider Schnelle, und nimmt nicht selten beim Absetzen die halbe Höhe der Flüss. ein.

Vor dem Kalke mit Knochenkohle zu entfärben ist unzweckmässig, weil der Kalk allein stärker als die Kohle entfärbt. Man kann auch den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag aus dem rohen Opiumauszug folgeweise mit Salzsäure, Kalk und Salmiak behandeln; es führt auch zum Ziele, aber nicht vortheilhaft, weil man die Anzahl der Operationen um eine vermehrt, ohne darum die beste gewählt zu haben.

Versuchsweise wurde rohes Opium mit Kalk gekocht und das Filtrat mit Salmiak gefällt. Der Niederschlag war gefärbter, als wenn der Opiumauszug angewendet wurde.

Es blieb nun noch zu bestimmen übrig, welche Morphiumpräparate in einer Pharmacopoe aufzunehmen seyen, und in welcher Reihenfolge deren Ableitung von einander festzustellen sei. In Deutschland und Frankreich ist das essigsaure Morphium, in England und dessen Colonien das salzsaure Morphium im Gebrauche am üblichsten. Der Verf. setzt das salzsaure Morphium als Hauptpräparat an die Stelle des essigsauren, und zwar aus folgenden Gründen:

1) das essigsaure Morphium ist nicht an seiner krystallinischen Form zu erkennen;
2) aus einem narcotinhaltigen Morphium bereitet, enthält es immer eine nicht unbedeutende Menge Narcotin;
3) es kann während des Eindampfens ungleich zersetzt werden, und dadurch in seinen Eigenschaften schwankend sein; ebenso ist es mit dem Austrocknen beschaffen, welches mehr oder weniger weit getrieben werden kann;
4) es löst sich nicht vollkommen mehr auf, sondern bedarf häufig eines Zusatzes einiger Tropfen Essigsäure, welche aber in Pulvern nicht anwendbar sind;
5) das salzsaure Morphium hat alle medicinischen Eigenschaften des essigsauren;
6) es kann unabsichtlich mit keinen fremden Stoffen vermengt sein, weil derjenige, welcher es auch zum erstenmale darstellt, entweder nichts oder das rechte Präparat erhält, dagegen bei der Darstellung des essigsauren Morphiums jedenfalls eine Salzmasse erhalten wird, sie mag rein sein oder nicht;
7) es ist leicht an seiner Krystallform zu erkennen, zersetzt sich nicht

mit der Zeit, erhält an der Luft eine gleichmässige Trockenheit, löst sich vollständig wieder auf, und ist am leichtesten und bestimmtesten darzustellen.

Aus diesen Gründen ist nun das salzsaure Morphium als Präparat ersten Ranges aufgestellt worden; aus ihm wird als Präparat zweiten Ranges das reine Morphium dargestellt, und aus diesem, ebenfalls als Präparate zweiten Ranges, das essigsaure und schwefelsaure Morphium, welche übrigens ganz entbehrlich sind, und nur im Sinne der Vollständigkeit der *Pharm. universalis* aufgenommen sind. *(B. R. XXI. S.* 299 — 302.)

Untersuchung der Citronenkerne, von Bernays.

Ausser fettem Oel, Emulsin, citronens. Kali und Faserstoff fand der Verf. in den einigermassen antifebrilisch wirkenden Citronenkernen noch einen eigenthümlichen, stickstoffhaltigen, subalkaloidischen Bitterstoff, das Limonin.

Die von anhängender Säure völlig befreiten Samen von *Citrus medica* wurden getrocknet und zuerst von der äussern strohgelben, dann von der innern weichen Haut befreit. Beim Zerkauen der äussern Haut ist ausser dem schleimigen kein eigenthümlicher Geschmack zu bemerken. Der schleimbildende Bestandtheil ist in so beträchtlicher Menge vorhanden, dass eine Drachme der trocknen äussern Samenhaut mit zwei Unzen kalten Wassers geschüttelt einen dicken zähen Schleim gab, welcher auf Zusatz von Boraxlösung anfangs dünnflüssig wurde, in Verlauf von 24 Stunden aber zu einer durchsichtigen steifen Gallerte erstarrte.

Die innere Samenhaut ist fast geschmacklos, nur unbedeutend bitter; der bittere Bestandtheil scheint ihr nicht eigenthümlich, sondern nur anhängend zu sein. Werden diese Häutchen mit Weingeist ausgezogen, so erhält man nach Verdampfung desselben nur sehr wenig eines harzigen Rückstandes.

Zwei Unzen entschälter Citronensamen wurden fein zerstossen. Die zerriebene Masse wurde in eine kleine Retorte gebracht und im Wasserbade erhitzt. Als Destillat erhielt man 3 Drachmen eines geschmacklosen Wassers, dessen Geruch an frischgebackenes Brod erinnerte. Nach beendigter Destillation war die Masse in der Retorte nicht mehr weiss, sondern durch das aus seiner Verbindung herausgetretene fette Oel gelb und fettig.

Man bemerkte, dass, ungeachtet das Destillat nicht im Geringsten bitter schmeckte, die rückständige Masse bedeutend von ihrer anfänglichen Bitterkeit verloren hatte. Durch Behandlung mit Aether und Alkohol entwickelte sich die Bitterkeit wieder vollständig.

Durch heissen Aether wurden ungefähr 3 Drachmen eines gelben fetten

Oels extrahirt, welches einen ausgezeichnet bittern Geschmack hatte. Durch wiederholtes Schütteln mit wässrigem Weingeist ging die Bitterkeit in diesen über und das Oel verlor dabei seinen Geschmack. Es besass jetzt eine dem Olivenöle gleiche Farbe und schmeckte milde; es war leichter als Wasser, in Aether leicht löslich, schwieriger in Alkohol von 90 p. c. Bei 0° R. trennte es sich in ein festes und ein flüssiges klares Oel. In Schnee und Eis erstarrte es zu einer weissen festen Masse. Wurde das seiner Bitterkeit nicht beraubte Oel zum Sieden erhitzt, so behielt es nachher seinen Geschmack noch immer bei.

Die von dem Oele abgesonderte bitterschmeckende weingeistige Flüss. bedeckte sich beim Verdampfen des Alkohols mit einem Häutchen, und nach einiger Zeit fand man den bittern Bestandtheil theils in kleinen weissen Blättchen, und theils als Haufwerk von Kryställchen ausgeschieden. Beim weitern Verdampfen der davon abfiltrirten, mehr wässrig gewordenen Flüss. schied sich kein Bitterstoff mehr aus.

Auf die angegebene Weise erhält man aber bei weitem nicht allen in den Citronenkernen enthaltenen Bitterstoff. Denselben vollständig abzuscheiden, wurde mit Vortheil folgende Methode angewendet: Die Kerne wurden gut gereinigt, unentschält in einem Messingmörser mit wenig Wasser so lange verarbeitet, bis sich in der teigartigen Masse keine ganzen weissen innern Kerntheile mehr fühlen liessen. Die Masse wurde dann mehrmal mit starkem Alkohol kalt angerührt, und dieser Auszug filtrirt. Das Filtrat hatte nicht nöthig, entfärbt zu werden, denn es war nur schwach hellgelb. Als man den Alkohol davon wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit kochendheiss filtrirt hatte, schied sich der Bitterstoff, Limonin, theils als weisses Pulver und theils in krystallinischen Blättchen wieder aus. Die von dem Bitterstoffe abfiltrirte wässrige Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten eine bräunliche Salzmasse, die mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzog und citronensaures Kali als Hauptbestandtheil enthielt.

Das Limonin, in geringer Menge gekostet, ist von starkem, rein bitterem Geschmacke, fast unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol; auch von verdünnten Säuren wird es aufgelöst, wenn daher das Wasser, worin man es aufzulösen versucht, nur eine Spur Salzsäure enthält, so erfolgt eine merkliche Auflösung. Die weingeistige Solution wird von Galläpfeltinctur nicht getrübt; mit Kohlenstickstoffsäure giebt sie aber einen gelben Niederschlag. Beim Verkohlen entwickelt das Limonin einen animalisch brenzlichen Geruch, und mit etwas frisch geglühtem ätz. Kalk gemengt und in einer Glasröhre erhitzt, gab es Ammoniak von sich. Zu den Alkaloiden im engern Sinne scheint dieser Bitterstoff nach Buchner's Bemerkung nicht zu gehören; in verdünnter Salzsäure löst er sich weniger

leicht als in Alkohol, und die saure Solution wird, mit Ammoniak neutralisirt, nicht getrübt; diese neutrale Flüssigkeit trübt sich indessen mit Gerbesäure und färbt sich damit sogleich violett. Wird die salzsaure Solution zur Trockne abgeraucht und der scharf ausgetrocknete Rückstand wieder in Weingeist aufgelöst, so giebt diese Solution mit salpeters. Silber eine kaum merkliche Trübung. In conc. Schwefelsäure löst sich das Limonin mit gelber Farbe auf, und diese Auflösung ändert sich bald ins Gelbbraune, endlich ins Schwarzbraune bei mässigem Erwärmen. Die Auflösung in Salpetersäure färbt sich beim Erwärmen gleichfalls gelb unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. In wässrigem Ammoniak scheint das Limonin unauflöslich zu sein. (*B. R. XXI. S.* 306 — 315.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



5. Septbr. 1840. №. 36.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber Casein, von F. Simon.

Bekanntlich hat Mulder die wesentliche Natur des Caseins als Proteinverbindung nachgewiesen. (Siehe dessen unten folgende Abhandlung.)

Man bezeichnet den Stoff im Allgemeinen als Casein, dessen saure Lösung von Kaliumeisencyanür, dessen neutrale von Essigsäure und Milchsäure und, enthält sie Milchzucker, auch von Kälberlaab gefällt wird, und beim Erhitzen sich mit einer Haut überzieht, welche in Wasser nicht oder unvollkommen, leicht in Essigsäure gelöst wird. Diese Reactionserscheinungen beobachtet man nicht allein beim Käsestoff der Kuhmilch und Frauenmilch, sondern auch beim Globulin und bei dem Stoff, der mit Eiweiss zusammen die Krystalllinse constituirt und den der Verf. Casein der Krystalllinse genannt hat; vielleicht wäre aber der Ausdruck Krystallin wegen seiner Kürze vorzuziehen. Diese verschiedenen Caseinarten weichen in ihren Eigenschaften unter einander ziemlich ab; so ist es bekannt, dass das Casein der Frauenmilch von Säuren weniger vollkommen niedergeschlagen wird, als das der Kuhmilch, dass es von Kälbermagen sehr unvollkommen gefällt wird, was der Verf. z. Th. auf Rechnung des grösseren Alkaligehaltes der Frauenmilch schiebt. Alle Caseinarten sind in Spiritus etwas löslich, und zwar viel mehr in heissem als in kaltem, daher sich die heisse klare Lösung beim Erkalten trübt; am löslichsten ist das der Krystalllinse.

Das Casein der Krystalllinse stellt man dar, indem man die Krystalllinse so fein wie möglich durch Reiben zertheilt und in Wasser löst. Durch

Kochen wird alsdann das Albumin coagulirt, das Ganze zur Trockne abgedampft und das feine weisse Pulver einige Male mit kochendem Aether extrahirt. Man kocht nun mit Alkohol von 0,925 aus, so lange sich dieser beim Erkalten noch trübt. In dem Alkohol ist nun das Casein gelöst. Man verdampft den Alkohol und fügt Wasser hinzu, um das Casein in Wasser zu lösen, worauf man, nachdem filtrirt worden, eine klare Flüssigkeit erhält, die sich beim Abdampfen mit einer Haut von coagulirtem Casein überzieht. Das Casein ist getrocknet ein weisses Pulver, das sich, wie alle Caseinarten, nicht wieder vollkommen in Wasser löst, da ein Theil in coagulirten Zustand übergegangen ist. In starkem oder absolutem Alkohol ist es unlöslich, löslich in verdünntem und ungleich stärker in kochendem als in kaltem. Mit Kälberlaab zusammen der Brutwärme ausgesetzt, coagulirt es nicht; fügt man aber eine concentrirte Lösung von Milchzucker hinzu, so erfolgt nach 5—6 Stunden eine Fällung des Caseins, und zwar nicht wie durch Säuren in Flocken, sondern als zusammenhängende Masse. Die Flüssigkeit reagirt dann sauer und riecht nach saurer Milch. Gegen Reagentien verhält es sich im Allgemeinen wie das Casein der Kuhmilch, ist aber noch empfindlicher gegen verdünnte Säuren, besonders gegen Essigsäure, Milch- und Schwefels. Fette Oele und Kreosot coaguliren es zum Theil, erstere wahrscheinlich in der Art, dass sich um jedes Fettkügelchen eine Hülle von coagulirtem Casein bildet, daher die Oelkügelchen nicht zusammenfliessen können, wie dies auch bei der Milch der Fall ist.

Das Globulin oder Casein des Blutes hat der Verf. nie ganz von Hämatin befreit darstellen können. Das faserstofffreie Blut wird gekocht, um das Albumin zu coaguliren, und zur Trockne eingedampft. Aus dem zu Pulver geriebenen Rückstande zieht man mit kochendem Aether das Fett und kocht dann einige Male mit Alkohol von 0,915 aus. Diese alkoholische, heiss klare, beim Erkalten aber sich trübende Lösung setzt nach einiger Zeit reichlich rothe Flocken von Globulin und Hämatin ab. Man wäscht diese Flüss. mit kaltem Alkohol, um die extractiven Materien zu entfernen. Hierauf übergiesst man sie mit Alkohol von 0,845, dem auf die Unze etwa 6—8 Tropfen Schwefelsäure zugefügt sind, und erhitzt, bis sich eine dunkelrothe Auflösung gebildet hat, welche man noch heiss in ein Gefäss giesst, das etwa das dreifache Volumen kalten Alkohols enthält. Aus dieser Lösung scheidet sich ein ziemlich weisses schwefelsaures Globulin ab, das durch nochmaliges Lösen in kochendem Alkohol von 0,925 und Zusammenmischen der heissen Lösung mit einer grösseren Quantität starken kalten Alkohols, so viel als es möglich ist, aber nicht vollkommen von Hämatin befreit wird. Es erscheint dieses schwefelsaure Globulin nun fast völlig weiss, getrocknet aber ist es ein graues Pulver, das sich in Wasser mit gelbröthlicher Farbe

löst. Verbrennt man es, so erhält man eine gelbrothe, ziemlich eisenreiche Asche. Um es von Schwefelsäure zu befreien, reibt man es feucht mit sehr fein präperirtem Marmor zusammen und kocht es mit etwas destillirtem W. Es giebt nun zwar seine Schwefelsäure ab, ist aber nicht löslich in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol von 0,925; mit diesem trennt man es vom Kalk. Die alkoholische Lösung hat eine deutlich rothe Farbe, wieder ein Zeichen der Gegenwart des Hämatins. Alle Eigenschaften des abgeschiedenen Globulins, wodurch es sich vom Casein unterscheidet, sind solche, die dem Hämatin eigenthümlich sind. Auch das Globulin wird von den verdünnten Säuren gefällt. Man kann auf die Art durch Essigsäure die Blutkörperchen coaguliren, und sie geben dann einen grossen Theil ihres Hämatins ab. Eine Lösung von schwefelsaurem Globulin überzieht sich beim Verdampfen mit einer sich stets erneuernden Haut wie die des Caseins. Mischt man *Blut* mit so viel Wasser, dass die Blutkörperchen unter dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen sind, fügt Kalbsmagen hinzu und stellt das Ganze in die Brutwärme, so findet keine Coagulation statt. Setzt man aber eine concentrirte Lösung von Milchzucker hinzu, so tritt nach 10—12 Stunden die Coagulation ein. Es scheidet sich das Globulin theils in grossen röthlichen Flocken, theils in einer den Kalbsmagen umhüllenden Masse ab. Die Flüss. enthält fast sämmtliches Hämatin gelöst, riecht nach saurer Milch und reagirt sauer. Der Verf. befreite das Casein auf zwei Arten vom Milchzucker, nämlich durch Alkohol und Schwefelsäure; das schwefelsaure Casein wurde mittels Marmor zerlegt. Auf beide Weisen erhielt man Lösungen, die einen ziemlich reichen Gehalt an Casein besassen; die aus dem schwefelsauren Casein dargestellte enthielt auch Kalk. Wurden sie mit Kalbsmagen zusammen der Brutwärme ausgesetzt, so entstand keine Coagulation. Zu einem Theile der Lösung, welche aus dem schwefelsauren Casein bereitet war, fügte man Milchzucker und Kalbsmagen. Es trat nach 13 Stunden eine Fällung ein. Die Flüssigkeit reagirte sauer und enthielt kein Casein mehr; die ohne Milchzucker behandelte reagirte alkalisch und enthielt noch ihr Casein.

Aufmerksamkeit verdient das Verhalten des sogenannten reinen Caseins, welches durch Digestion des schwefelsauren Caseins, oder der Verbindung des Caseins mit anderen Säuren mittels kohlensaurem Kalk oder Baryt gewonnen wird. Es ist dieses keineswegs reines Casein, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine chemische Verbindung desselben mit Kalk oder Baryt. Beim Erwärmen trübt sich die Lösung des Caseins, welche aus schwefelsaurem, milchsaurem und essigsaurem Casein durch Digestion mit kohlensaurem Kalk und Baryt dargestellt wurde, und klärt sich wieder beim Erkalten. Man kann diese eigenthümliche Erscheinung öfter wiederholen. Auch das

durch Kalbsmagen coagulirte Casein gab, mit Marmor digerirt, eine Lösung, in der etwas Casein und Kalk enthalten war. Wird statt des Kalkes Baryt angewendet, so erhält man entweder kein Casein in der Lösung, oder so geringe Spuren, dass sie leicht dem Beobachter entgehen können; es ist jedoch in diesem Falle die Anwesenheit von Baryt ein sicheres Zeichen von dem Zugegensein des Caseins in der Lösung.

Der Verf. hat das Blei- und Kupfercaseat aus der Kuhmilch dargestellt und untersucht. Bei dem Bleicaseat wurde die absolut trockne Verbindung gewogen und geglüht, bis ein gelblicher Rückstand blieb, wieder gewogen und der Rückstand mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse, in Wasser gelöst, hinterlässt Bleioxyd und enthält in der Auflösung schwefelsaures und phosphorsaures Natron. Die Bestimmung dieser beiden Säuren geschah durch Baryt. Das Kupfercaseat zerlegte man so, dass man das trockene und gewogene Caseat glühte, wog, den Rückstand mit Salpetersäure löste, das Kupfer durch kaustisches Kali fällte und aus der neutralisirten Lösung die Schwefelsäure und Phosphorsäure auf bekanntem Wege schied und bestimmte.

Zur Zerlegung der Kupferverbindung, welche man erhält, wenn man Kuhmilch mit phosphorsaurem Kupferoxyd präcipitirt und zu der abfiltrirten Flüssigkeit so viel Spiritus setzt, als eben nöthig ist, um die hellgrün gefärbte Verbindung von organischer Materie mit Kupferoxyd etc. zu fällen (wobei das schwefelsaure Kupferoxyd, welches zugleich in der Flüssigkeit gelöst ist, noch nicht niedergeschlagen wird), verfuhr man, wie folgt: Die Verbindung wurde gewaschen, getrocknet und geglüht. Den Rückstand löste man in Salpetersäure und fällte das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas. Da nun die Flüssigkeit noch Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Schwefels. enthielt, so verdampfte man, schied die Erden durch Schmelzen mit kohlens. Natron und verfuhr dann auf bekannte Weise.

100 Bleicaseat enthalten:		100 Kupfercaseat enthalten:	
Casein	72,00	Casein	91,00
Bleioxyd	8,48	Kupferoxyd	4,03
Phosphorsaures Bleioxyd	18,38	Phosphorsaures Kupferoxyd	4,69
Schwefel	0,38	Schwefel	0,11

100 Theile Casein würden also im Verhältniss stehen beim Bleicaseat mit 11,79 Bleioxyd und beim Kupfercaseat mit 4,428. Es sind diese Quantitäten, betrachtet man ihren Sauerstoff, sehr annähernd Aequivalente. Dahingegen ist in dem Kupfercaseat die Quantität gefundener Phosphorsäure und Schwefelsäure nur $\frac{1}{3}$ von der, die man im Bleicaseat auffand; und diese letztere fällt grösser aus, als sie Mulder beobachtete, wogegen der Schwefel wieder der von Mulder gefundenen Menge sich nähert. Ueber die ge-

ringeren Quantitäten Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche das Kupfercaseat im Verhältniss zu dem Bleicaseat zeigt, giebt eine Beobachtung Aufklärung, die zwar schon früher gemacht, aber noch nicht gehörig verfolgt und gewürdigt worden ist. Schlägt man Milch mit schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss nieder, so findet man in der vom gefällten Caseat ablaufenden Flüssigkeit eine grosse Menge organischer Substanz. Man schied diese, indem man so lange zu der blauen abfiltrirten Flüssigkeit Alkohol von 0,833 setzte, bis sich ein flockiger voluminöser Niederschlag bildete. Da die über diesem stehende Flüssigkeit noch blau gefärbt war und da sich keine Krystalle absonderten, so schloss man, dass das schwefelsaure Kupfer noch gelöst erhalten wurde. Aus der vom Bleicaseat ablaufenden Flüssigkeit konnte durch Alkohol nur ein sehr geringer Niederschlag erhalten werden. Die Niederschläge wurden filtrit und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Sie lösten sich noch feucht in Wasser; waren sie getrocknet, nicht oder sehr unvollkommen.

Die Kupferverbindung fand man folgendermassen zusammengesetzt:

Verbrennbare Materie (Casein)	68,00
Kupferoxyd	1,27
Phosphorsaure Kalkerde	3,42
Schwefelsaure Kalkerde	10,98
Schwefelsaures Kupferoxyd	6,29
Schwefelsaure Magnesia	8,81

Von der durch Alkohol gefällten Bleiverbindung erhielt der Verf. nur 0,2 Grm., welche beim Verbrennen 0,015 weissgelbliche Asche gaben. In dieser fand er Blei, Kalk, Magnesia, keine Schwefelsäure und sehr wenig Phosphorsäure. Was also das Kupfercaseat weniger an Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, wird in der durch Alkohol gefällten Verbindung wieder gefunden, wo hingegen die durch Alkohol gefällte Bleiverbindung fast frei von diesen Säuren ist. *(J. f. prakt. Chem. XIX. p.* 257 — 264*; Siehe auch des Verf. „angewandte medicinische Chemie, Berlin* 1840. 8.“*)*

Ueber fossile Harze, von Forchhammer.

Folgende, an dänischen Vorkommnissen vom Verf. gemachte Beobachtungen sind ohne Zweifel von grossem Interesse für die Beurtheilung der Entstehung und Natur ähnlicher Substanzen. Steenstrup fand bei seinen neuen Untersuchungen über die fossilen Fichten in den Sümpfen von Holtegaard eine Substanz, welche schon früher von dänischen Gelehrten beobachtet wurde. Forchhammer hielt sie erst für Scheererit, aber durch die chemische

Untersuchung ergab sich, dass zwei Substanzen in diesen fossilen Fichtenstämmen ausgeschieden vorkommen und dass keine von ihnen mit dem Scheererit nach der Analyse von KRAUS übereinstimmt.

Tekoretin nennt F. die eine dieser zwei Substanzen, welche in grossen hemiprismatischen Krystallen krystallisirt, bei 45° C. schmilzt und ungefähr beim Kochpunkte des Quecksilbers siedet. Sie ist unlöslich in W., leicht löslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, selbst wenn derselbe bis zum Kochen erhitzt wird. Bei 5° C. löst Alkohol von 88 p. c. Tr. nur 0,23 davon auf, also ¼ p. c. Die Formel des Tekoretins ist $C_5 H_8$ und es besteht aus 87,19 Kohlenstoff und 12,81 Wasserstoff. Das Phylloretin ist gleichfalls ungefärbt und krystallisirt in glimmerartigen Blättern, deren Krystallsystem sich nicht bestimmen lässt. Sein Schmelzpunkt ist bei 86—87° C., sein Kochpunkt ungefähr der des Quecksilbers. Es ist etwas leichter in Alkohol löslich als Tekoretin.

Die Zusammensetzung des Phylloretins ist:

C	90,22	90,12	90,70	20	90,74
H	9,22	9,26	9,30	25	9,26

Diese beiden Substanzen finden sich in den Intercellulargängen des Baumes vereinigt, zwischen Holz und Rinde, kurz überall, wo im Baume eine Höhlung gewesen ist, in welcher sie sich haben ansammeln können. Sie bilden wirkliche kleine Gangausfüllungen, und da sie sich nicht mit dem flüchtigen Boloretin und Xyloretin vereinigt finden, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie sublimirt sind; sie sind also aus Terpentinöl = $C_{20} H_{32}$ durch eine andere Vertheilung der Bestandtheile gebildet. Tekoretin ist ein Terpentinöl-Hydrür.

Keine dieser beiden Substanzen geht chemische Verbindungen ein, aus welchen ihre Atomenzahl bestimmt werden könnte. Sie nehmen beide Chlor auf und geben dabei Wasserstoff ab. Das Tekoretin giebt auf diese Weise zwei Verbindungen, welche es trennen, so dass ihre Zusammensetzung mit Genauigkeit angegeben werden könnte, dem Verf. bis jetzt nicht geglückt ist. Die eine ist vielleicht $C_4 H_3 Cl$, die andere $C_{10} H_{16} Cl_2$. Die Verbindungen des Phylloretins hat der Verf. noch nicht untersucht.

Wenn man das fossile Fichtenholz mit Weingeist extrahirt und die Lösung eindampft, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, nur in Aether theilweise gelöst werden kann. Die braune ätherische Flüssigkeit setzt bei langsamer Verdampfung eine Menge Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss erhalten werden können. Der Verf. nennt diesen Stoff Xyloretin. Die Krystalle desselben scheinen dem prismatischen System anzugehören. Es ist löslich in Alkohol und Aether, aber nicht in W. Es schmilzt bei 165° C.

Seine Zusammensetzung, wenn es bei 100° getrocknet wird, ist:

C	79,09	78,57	40	78,76
H	10,93	10,81	68	10,92
O	9,98	10,62	4	10,32

Xyloretin-Silberoxyd, bei 100° getrocknet, besteht aus:

C	56,04	40
H	7,74	68
Ag	25,89	1
O	10,33	5

1 At. Xyloretin ist hiernach also $C_{40}\ H_{68}\ O_4$.

Das Xyloretin ist ein Hydrat, denn mit Kalium geschmolzen giebt es Wasserstoff ab und es bildet sich eine Verbindung von Kalk mit der zurückgebliebenen Substanz. Wenn man Xyloretin-Silberoxyd erhitzt, welches bei 100° getrocknet wurde, so entwickeln sich Wasserdämpfe, ehe es anfängt sich zu bräunen. Die Zusammensetzung des wasserfreien Xyloretins ist deshalb wahrscheinlich $C_{40}\ H_{66}\ O_3$.

In den grossen Torfmooren in Jütland findet sich eine Torfart, welche man dort Lyseklyn nennt; es ist dies gleichsam die Kennelkohle der Torfmoore, welche sich durch ihre stark leuchtende Flamme auszeichnet und von den Einwohnern zur Erleuchtung benutzt wird, wie die Kennelkohle in England. Wenn man diese Substanz mit starkem Alkohol auskocht und die kochende Flüssigkeit filtrirt, so scheidet sich bei der Abkühlung ein weisses Pulver aus, welches durch wiederholte Auflösung gereinigt werden kann. Es krystallisirt nicht, sondern scheidet sich pulverförmig aus der erkaltenden Flüssigkeit ab. Derselbe Stoff wird bei der Behandlung des fossilen Fichtenholzes mit kochendem Alkohol erhalten, und man findet es nicht selten fast rein als eine gelbgraue erdige Substanz in hohlen fossilen Fichtenstämmen. Diese Verhältnisse, in Vereinigung mit der chemischen Analyse, machten es sehr wahrscheinlich, dass die Lyseklynlager in Jütland auch von fossilen Fichtenstämmen herrührten, und deshalb müssten es die Fichtennadeln sein, welche jenen Stoff bildeten, den der Verf. wegen seines erdartigen Aussehens Boloretin genannt hat. Steenstrup, welcher auf Ansuchen des Verf. den Lyseklyn mit dem Mikroskope untersuchte, fand, dass er die Zellen der Fichtennadeln enthielt. Das Boloretin findet sich schon in den frischen Nadeln gebildet, und der Verf. glaubt beobachtet zu haben, dass seine Menge gegen den Winter zunimmt; im Frühjahr fand er mehr als im Sommer und die grösste Menge erhielt er aus Tannenzweigen, welche zur Weihnachtszeit abgehauen waren. Das Boloretin von frischen Tannennadeln schmolz bei 75° und das aus abgefallenen Nadeln bei 76¼°; Boloretin aus dem Lyseklyn schmolz dagegen erst bei 79,4° C.

Die Analyse des Boloretins von frischen Tannennadeln ergab:

H	11,01	66	10,92
C	81,59	40	81,12
O	7,40	3	7,96

Das Boloretin des Lyseklyn scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, doch behält sich der Verf. vor, seine Analysen hierüber bekannt zu machen, sobald er sie wiederholt hat, da es nicht geglückt ist, den Stoff hinlänglich rein zu erhalten. Die Zusammensetzung des Boloretins ist dieselbe wie die des Betulins nach Hess, mit welchem es auch alle Eigenschaften gemein hat, mit Ausnahme des Schmelzpunktes von 200°. Das Boloretin ist dadurch interessant, dass es eine Verbindung ist, zu welcher die Holzarten leicht übergehen und welche den zerstörenden Einwirkungen am längsten widersteht. Der erdige Retinasphalt von der Wetterau ist Lyseklyn, der Retinasphalt von Bovey enthält eine Quantität eines ähnlichen Stoffes, welcher sich pulverförmig absetzt, wenn eine alkoholische Auflösung abgekühlt wird. Ein ähnlicher Stoff macht einen mehr oder weniger grossen Bestandtheil alles Bernsteins aus.

Bei der Behandlung des eingetrockneten alkoholischen Extracts des fossilen Fichtenholzes, aber besonders von dessen Rinde, durch Aether, bleibt eine braune, in Aether unlösliche Substanz zurück, die aber von Alkohol gelöst wird. Der Verf. nannte sie Pyrrhoretin, bis er fand, dass es eine chemische Verbindung von Boloretin und der Humussäure des Torfes sei. Diese Verbindung wird zersetzt, wenn man sie in Weingeist von 90 p. c. auflöst und so viel Aether hinzusetzt, als die Flüssigkeit aufnimmt, ohne unklar zu werden, und darauf eine concentrirte Lösung von Ammoniak hinzusetzt. Hierdurch wird humussaures Ammoniak gefällt und Boloretin bleibt aufgelöst. Die Humussäure scheint in dieser Verbindung dieselbe zu sein, wie die des Torfes. Der Verf. fand dafür die Formel $C_5 H_5 O_3 = C_{50} H_{50} O_{30}$, und für die Verbindung derselben mit Kupferoxyd $C_{50} H_{50} O_{30} Cu + H_4 O_2$. Sie ist verschieden von Malaguti's Humussäure, deren Formel $C_2 H_2 O$ ist, ferner von Peligot's Humussäure, welche $C_{27} H_{28} O_6$ zur Formel hat, und von einer vierten Art Humussäure, welche der Verf. durch die Einwirkung stark kochender Salpetersäure auf organische Substanzen erhalten hat. Die verschiedenen Arten von Humussäure scheinen dem Gerbstoffe auch darin ähnlich zu sein, dass sie leicht mit andern organischen Stoffen Salzverbindungen eingehen, deren Natur nur mit Schwierigkeit entdeckt werden kann. (*J. f. prakt. Chem. XX. p.* 459 — 464.)

Ueber die Mittel, bittern Geschmack und Moosgeruch des isländischen Mooses zu entfernen, von Davidson.

Westring hat für diesen Zweck bekanntlich das einfach kohlensaure Kali empfohlen. Der Verf. hat die Wirksamkeit des Aetzkalis, Kalks und Chlorkalks in dieser Beziehung geprüft.

Er nahm 4 Pfund einfach kohlensaures Kali (Potasche) und 4 Pfund frisch gebrannten Kalk. Er liess den Kalk zerfallen, indem er etwa ein Drittel seines Gewichtes Wasser darauf spritzte, und brachte ihn mit dem kohlensauren Kali in eine grosse Flasche, zugleich mit 4 oder 5 Gallonen Wasser. Er verkorkte die Flasche fest und schüttelte sie mehrmals innerhalb 24 Stunden, goss darauf die klare Flüssigkeit ab und brachte sie auf 112 Pfd. isländisches Moos. Hierauf goss er wieder Wasser in die Flasche und schüttelte sie, um das ganze darin zurückgebliebene Alkali zu erhalten, und brachte auch dieses Wasser auf das isländische Moos, und ausserdem noch mehr Wasser, so dass das Moos ganz davon bedeckt wurde. Das Einweichen des Mooses muss ungefähr 14 Tage dauern, die Zeit aber kann je nach den Umständen länger oder kürzer sein, und seine Beschaffenheit kann man erkennen, wenn man ein kleines Stück aus dem Gefässe nimmt, es wäscht und es eine Minute oder noch länger kaut. Das Moos durch Pressen von seiner Feuchtigkeit zu befreien ist nachtheilig, da ein Theil der stärkehaltigen Substanz dadurch ausgepresst wird. Man darf daher das W. blos davon ablaufen lassen, ehe man es trocknet. Man darf nur eine so geringe Menge Wasser als möglich zum Auflösen des Kali's anwenden, denn eine starke Auflösung zieht den bittern Stoff besser aus, als eine schwache. Es ist daher vortheilhaft, das Moos in kleine Stücke zu zertheilen, da es in dieser Gestalt weniger Raum einnimmt. Die angemessenste Menge von kohlensaurem Kali beträgt 1 Theil auf 28 Theile isländisches Moos. Wünscht man aber eine schnellere Wirkung, so muss man noch mehr von dem Alkali nehmen.

Auch Kalk kann zum Ausziehen des bittern Stoffes gebraucht werden. Wird isländisches Moos mit ungefähr dem fünften oder sechsten Theile seines Gewichts gebranntem Kalk eingeweicht, die erforderliche Menge Wasser zugesetzt, um es zu bedecken, und das Ganze häufig umgerührt, so wird ihm der bittere Stoff in einer Woche entzogen. Die wässrige Flüssigkeit erhält eine dunkelbraune Farbe, besitzt aber nach beendigtem Einweichen kaum einigen bittern Geschmack. Der Kalk scheint eine theilweise Zersetzung des bittern Stoffes zu bewirken. Er scheint nur sehr wenig von den andern löslichen Stoffen des Mooses aufzulösen, denn nach Abdampfen eines Theiles der Flüssigkeit erhielt man blos einen kleinen Rückstand.

Das isländische Moos selbst erhält durch die Wirkung des Kalkes ein härteres Gewebe und nimmt eine röthliche Farbe an. Die erste Eigenschaft, nämlich die Härte, wird durch Einweichen in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser beseitigt, so wie auch die rothe Farbe durch sie vermindert, obwohl nicht gänzlich entfernt werden kann. Man kann folgendes Verfahren anwenden, wenn man sich des Kalkes, der wohlfeiler als Kali ist, bedient.

Man nimmt 112 Pfund isländisches Moos, 6 Pfund frisch gebrannten Kalk und so viel Wasser, dass es das Ganze bedeckt, lässt es ungefähr eine Woche darin weichen, indem mam häufig umrührt. Nach beendigtem Einweichen bringt man das Moos auf ein Sieb oder ein Tropfbret, in dem sich Löcher befinden, die gross genug sind, um den Kalk durchgehen zu lassen, während das Moos zurückbleibt. Darauf giesst man kaltes Wasser darauf, bis es völlig gewaschen ist. Das Moos muss nachher in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser eingeweicht, wieder mit Wasser gewaschen, ohne es zu pressen, und zuletzt getrocknet werden. Gebrannter Kalk besitzt auch die Eigenschaft, den Moosgeruch in weit grösserem Masse zu entfernen, als Kali, und in dieser Hinsicht hat er einige Vorzüge.

Die Wirkung von Chlorkalk auf isländisches Moos ist auch beträchtlich. Es entzieht ihm den Moosgeruch und macht es je nach der angewandten Menge Chlorkalk und der zur Auflösung des letzteren gebrauchten Wassermenge mehr oder weniger weiss. Denn dieselbe Menge dieses Agens, in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, hat eine stärkere Wirkung, als wenn sie in einer grössern Menge aufgelöst wird. Folgendes Verfahren wurde mit Chlorkalk angewendet:

Man nimmt 100 Theile isländisches Moos, das in kleine Stücke zertheilt ist und dem zuvor sein bitterer Stoff entzogen wurde, 12 Theile Chlorkalk und so viel Wasser, als hinreicht, das Moos zu bedecken. Der Chlorkalk wird in einem Mörser mit Wasser bis zur Consistenz eines Rahmes zerrieben und dann zu dem Moose zugesetzt. Man lässt es einen oder zwei Tage darin weichen und rührt das Ganze häufig um. Darauf wäscht man mit kaltem Wasser und weicht es endlich in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ein. War ein Säureüberschuss angewendet worden, so muss dieser durch nochmaliges Waschen entfernt werden. Isländisches Moos mit dieser Menge Chlorkalk behandelt, wird ziemlich weiss und bildet eine farblose und fast geruchlose Gallerte, wenn es mit Wasser gekocht wird. Eine geringere Menge Chlorkalk wird jedoch im Allgemeinen dem Zwecke entsprechen, 4 Theile desselben auf 100 Theile isländisches Moos. *(J. f. pr. Chem. XX. p. 354 — 358. aus dem Edinb. new phil. Journ. Apr. 1840.)*

Ueber Lampensäure, von Marchand.

Man erhält die Lampensäure sehr leicht von constanter Mischung, welche man nach Willkühr fast genau bestimmen kann, wenn man den Leidenfrost'schen Versuch mit Alkohol oder Aether anstellt. Lässt man auf eine glühende Platinschale Alkohol und Aether tropfen, so zeigt sich das Leidenfrost'sche Phänomen augenblicklich. Die Flüssigkeit rollt auf der glühenden Metallfläche hin und her, ohne stark zu verdampfen, indem sie die bekannten Figuren bildet. Man kann die Produkte der Verdampfung leicht auffangen, wenn man eine tubulirte Retorte, deren Boden abgesprengt ist, über die Schale stürzt. Die Flüssigkeit sammelt sich in dem Halse an und kann aufgefangen werden. Durch den Tubulus giesst man von Neuem Flüssigkeit hinzu, und so kann man sich in kurzer Zeit viel von der verdampften Substanz verschaffen. Man überzeugt sich sehr leicht bei näherer Untersuchung, dass diese nicht mehr Alkohol ist, sondern alle Eigenschaften der Lampnesäure besitzt. Die Zusammensetzung oder vielmehr die Mischung der einzelnen Bestandtheile der Lampensäure ist verschieden, je nach der Temperatur, welche die Schale besitzt, und zwar eben so, wie sie durch die Temperatur des Platindrahts modificirt wird. Um zu sehen, ob die Platina besonders geeignet sein möchte, diese Erscheinungen hervorzurufen, wurden auch gläserne, porcellanene, blanke kupferne und eiserne Schalen angewendet, und zwar ganz mit demselben Erfolge. Dieselben müssen indessen polirt sein und dürfen keine rauhe Oberfläche darbieten. In diesem Falle kommt der Leidenfrost'sche Versuch gar nicht zu Stande; man kann ihn gleichfalls nicht hervorbringen, wenn man auf die Platinschale Glaspulver oder Sand schüttet.

Die Temperatur, welche der Alkohol dabei annimmt, richtet sich (wie es auch bei dem Wasser der Fall ist) nach der Hitze der Schale und der Grösse des Tropfens. Beim Wasser fand sie der Verf. sehr genau bei 82° C. beginnend und bis auf 95°, endlich 100° steigend. Ist diese Temperatur erreicht, so endet der Versuch durch Sieden des Wassers. Beim Alkohol finden ähnliche Erscheinungen statt. Man hat zuerst eine Temperatur von 60°, welche endlich bis auf den Siedepunkt der Flüssigkeit steigt. Ist dies geschehen, so entzündet sich meist der Alkohol. Ehe die Entzündung eintritt, nimmt man leichte blaue Flammen wahr, welche Doebereiner bei der Verdampfung des auf heisse Platten getropften Aethers bemerkt hat.

Der Verf. verwahrt sich übrigens ausdrücklich dagegen, dass man etwa glauben könne, er suche die Ursache des Leidenfrost'schen Phänomens in einer Zersetzung. Er findet im Gegentheil in den obigen Thatsachen

eher eine Unterstützung der BUFF'schen Repulsionserklärung. (*J. f. pr. Chem. XIX. p.* 57 — 59.)

Ueber das Protein der Krystalllinse (SIMONS Krystallin), von MULDER.

Um die Substanz der Krystalllinse zu erhalten, nahm der Verf. 50 Augen von Kühen. Die Krystalllinse wurde sorgfältig herausgenommen, mit Wasser gewaschen, nachher zerstossen, um das Zellgewebe zu zerreissen, mit Wasser gemengt und filtrirt. Die im Wasserbade erhitzte Flüssigkeit gerann schnell zu Klümpchen. Die Substanz wurde nach dem Trocknen zertheilt, mit kochendem Wasser und kochendem Alkohol behandelt, nachher bei 130° getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz war vollkommen weiss und besass alle Eigenschaften des Eiweissstoffes, ausgenommen, dass sie sich sehr leicht in unfühlbares Pulver zertheilen liess.

Bei der Behandlung mit schwachem Kali in einem silbernen Gefässe färbt sie das Metall schwarz. Sie enthält daher freien Schwefel, aber in äusserst geringer Menge und in noch geringerer Menge als der Faserstoff, Eiweissstoff und Käsestoff. Sie enthält keinen freien Phosphor.

Die Zusammensetzung der Substanz der Krystalllinse ist nach Abzug von 0,59 p. c. Asche:

C	55,39	40	55,29
H	6,94	62	7,00
N	16,51	10	16,01
O	21,16	12	21,70

Die damit verbundene Menge Schwefel ist gleich 1 Atom auf 15 At. Protein, denn 0,548, in Salpetersäure aufgelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,010 schwefelsauren Baryt oder 0,00138 Schwefel, was 0,252 p. c. freien Schwefel giebt. Derselbe Versuch gab bei seiner Wiederholung auf 1,000 Substanz der Krystalllinse 0,020 schwefels. Baryt.

Die Substanz der Krystalllinse, in Salpetersäure aufgelöst, mit einer Auflösung von Eisen in Salpetersäure gemengt und durch Ammoniak gefällt, gab dieselbe Menge Phosphorsäure, wie eine Auflösung der Substanz der Krystalllinse in Chlorwasserstoffsäure giebt. Die Phosphorsäure gehört dem phosphorsauren Kalk an. Durch diese Abwesenheit des Phosphors nähert sich das Krystallin dem Käsestoffe, aber unterscheidet sich davon durch die Verbindung von 15 Atomen organischer Substanz mit 1 Atom Schwefel, statt 10 Atome.

Die Substanz der Krystalllinse, ganz trocken in concentrirte Schwefels.

gebracht, bläht sich zu einer durchsichtigen, gallertartigen Substanz auf, wie das Protein des Käsestoffes, der Faserstoff u. s. w. Setzt man Wasser zu, so zieht sie sich zu einem harten Pulver zusammen. Gehörig gewaschen, hält sie Schwefelsäure in einem Verhältnisse zurück, gleich dem, welches man in der Proteinschwefelsäure findet. *(J. f. pr. Chem. XIX. p.*189—192.)

Einige Versuche über Gährung, von Ure.

In Folge eines Streites zwischen Accisbeamten und irländischen Destillateurs über die Bildung des Alkohols in Kufen oder Tonnen, durch freiwillige Gährung und ohne Hülfe von Ferment, erhielt der Verf. den Auftrag, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand anzustellen.

142 Pfund klein gestossenes Getreide wurden bei einer Temperatur von 160° bis 194° F. mit Wasser digerirt. Das Gemenge wurde mehrere Male umgerührt, und nach 3 Stunden wurde ein Theil der Flüssigkeit abgelassen, welcher 1,060 spec. Gewicht hatte. Durch allmäliges Zersetzen von kochendem Wasser aller 2 Stunden und Ablassen des gesättigten Wassers wurden verschiedene Flüssigkeiten erhalten, deren spec. Gewichte 1,042, 1,033 u. s. w. waren. Diese Flüssigkeiten bildeten nach dem Zusammengiessen 48 Maass eines Wassers, welches beim Erkalten bis zu 60° F. die Zahl 1,040 zum spec. Gewicht hatte. Diese Flüssigkeit, bis zu einer Temperatur von 80° F. erhitzt, kam bald in Gährung. Zwei Tage nachher war das spec. Gewicht nur noch 1,0317, den dritten Tag 1,018, den vierten 1,013, den fünften 1,012. Der Verlust an Dichtigkeit betrug in Allem 34½ Grad des Aräometers, was die Erzeugung von 3,31 Maass Weingeist anzeigte. Durch Destillation konnten nur 3,05 Maass gesammelt werden.

Ein anderer Versuch mit derselben Menge Getreide zeigte durch Verminderung des spec. Gewichtes ein Produkt von 3,15 Maass Weingeist an, während durch Destillation nur 2,66 Maass erhalten werden konnten. Bei diesen Versuchen gohr die Maische ziemlich lebhaft, schäumte und entwickelte eine grosse Menge Kohlensäure.

Der Verf., nicht sehr mit der Gestalt der Kufe, worin die Gährung erfolgte, zufrieden, und in welcher die Temperatur nicht leicht bei dem angemessenen Grade erhalten werden konnte, liess eine andere aus Zink machen, mit einem hölzernen Mantel. Der Zwischenraum zwischen beiden gestattete einen Wasserstrom von 160° F. (56,8° R.) durchgehen zu lassen, welcher während der ganzen Dauer der Operation circulirte. Die Versuche wurden in diesem Apparate wiederholt, und bei Anwendung von Ferment wurde der gebildete Alkohol, welcher durch das specifische Gewicht zu 5,86 Maas-

sen angezeigt wurde, fast ganz durch Destillation gesammelt, nämlich 5,33 Maass.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, um sich zu überzeugen, durch welche Temperaturerhöhung die Lebhaftigkeit oder Wirksamkeit des Fermentes geschwächt werde.

Der Gährung fähige Flüssigkeiten, deren spec. Gewicht 1,089 betrug, wurden bei 96° F. mit 5 p. c. Ferment zusammengebracht und verminderten in 6 Stunden ihr spec. Gewicht um 26,9°. Bei 110° F. verminderten die Flüssigkeiten von 1,053 ihr Gewicht um 16°, und bei 120° F. erlitten dieselben Flüssigkeiten keine Gährung mehr, selbst wenn man sie erkalten liess, was beweist, dass die Thätigkeit des Fermentes zerstört war. Wurde von Neuem Ferment zugesetzt, so fing die Gährung wieder an, was offenbar beweist, dass der zuckerhaltige Theil keine Veränderung erlitten hatte.

Wurde die Menge des Fermentes, welches in die der Gährung fähigen, einer Temperatur von 120° F. ausgesetzten Flüssigkeiten gebracht wurde, verdoppelt, trat ebenfalls keine Gährung ein, fand aber statt, wenn man die Flüssigkeit erkalten liess.

Ure bestätigt die Beobachtungen von Schulze und Cagniard-Latour über die Construction des Fermentes, welches unter dem Mikroskope aus sphärischen Kügelchen zu bestehen schien, die $\frac{1}{6000}$ Zoll im Durchmesser hatten. Diese Kügelchen sind farblos, wenn sie gewaschen sind, und die Farbe der Hefe scheint von dem Biere, woher sie gewonnen wird, herzurühren. Bekanntlich schreiben mehrere Chemiker der Vegetation dieser Kügelchen sowohl die geistige als faule Gährung und die beide begleitenden Produkte zu. Diese Ansichten scheinen durch folgende Versuche bestätigt zu werden: Ein Kolben, welcher Stücke von Fleisch enthielt und bis zum dritten Theile seines Rauminhaltes mit Wasser angefüllt war, wurde mit einem Pfropfen verschlossen, durch den zwei kleine gehörig lutirte Glasröhren liefen. Die beiden Röhren wurden in ein Metallbad gebracht, welches bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers flüssig erhalten wurde. Das Ende einer von beiden ging von dem Bade in ein Gasometer. Der Kolben wurde zum Sieden gebracht, um alle darin, so wie in den Röhren enthaltene Luft zu vertreiben. Der Verf. liess den Apparat wieder erkalten und die atmosphärische Luft eindringen, welche in den Röhren und dem Kolben durch das Gasometer circulirte, aber in dem Metallbade hinreichend erhitzt wurde, um jedes darin enthaltene lebendige Theilchen zu zerstören. Es erzeugten sich in der Flasche weder Infusorien noch Schimmel, keine Gährung erfolgte, das Fleisch erlitt keine Veränderung und die Flüssigkeit blieb so klar, als sie zur Zeit des Siedens gewesen war Dieser Versuch gab bei mehrmaliger Wiederholung dieselben negativen Resultate. Da es schwer war, das ge-

schmolzene Metall lange bei der angemessenen Temperatur zu erhalten, so modificirte der Verf. dergestalt seinen Apparat, dass er keines Metallbades bedurfte, und gebrauchte dafür einen mit zwei Spiralröhren versehenen Kolben, welche durch eine Weingeistlampe stark erhitzt wurden und deren Ende mit dem Löthrohre verschlossen wurde, wenn der das Fleisch enthaltende Kolben mit Luft angefüllt war, die fast zum Rothglühen erhitzt gewesen war. Die Luft wurde vermittels gewisser Vorkehrungen erneuert, während die Röhren von Neuem an der Spirituslampe erhitzt wurden. Der Verf. konnte auf diese Weise Fleischdecocte sechs Wochen lang bei einer Temperatur von 63° bis 77° F. (14° bis 20° R.) erhalten, ohne dass sich die geringste Fäulniss, Infusorien oder Schimmel zeigten. Nach Oeffnung der Gefässe kam die Flüssigkeit innerhalb weniger Tage wie gewöhnlich ins Gähren. Es ist klar, dass die Versuche nur dann gehörig gelingen, wenn die Pfropfen vermittels Cautchouk vollkommen lutirt sind.

Dieselben Versuche, mit Zuckerauflösungen wiederholt, gaben analoge Resultate, und die bei Rothgluth erhitzte Luft hinderte die Gährung. Da das Extract von Krähenaugen ein Gift für die Thiere ist, den vegetabilischen Schimmel aber nicht afficirt, während Arsenik alle beide auf gleiche Weise tödtet, war es leicht, zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass die lebenden Kügelchen, welche die Gährung hervorbringen, vegetabilischer Natur sind und zur Familie der Conferven gehören. *(J. f. pr. Chem. XIX. p.* 183—187. *aus der Bibl. de Genève.* 1839. *Oct.)*

Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan, nach Loewig.

Bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mercaptan entsteht eine rothe Flüssigkeit; dies ist eine Verbindung von Mercaptan mit Stickstoffoxyd und kann auch direct erhalten werden. Dann bildet sich schwefligsaures Schwefeläthyl. Dasselbe besteht aus:

C	30,99	31,43	4	31,54
H	6,44	6,70	10	6,43
O	21,05	20,35	2	20,58
S	41,52	41,52	2	41,45

Dieser Aether ist ölig, besitzt einen höchst unangenehmen Geruch und siedet bei 140°. Bei weiterer Behandlung des schwefligsauren Schwefeläthyls mit Salpetersäure wird nichts weiter als Sulfäthylschwefelsäure gebildet. Der Verf. hat eine grosse Reihe von Salzen der letzteren Säure analysirt und die schon früher angegebene Formel bestätigt gefunden. Aus $C_4 H_{10} S + SO_2$ wird also $C_4 H_{10} \left\{ \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \right. + SO_3$. Wird das schwefligsaure Schwefel-

äthyl mit Kalilauge gekocht, so zerfällt es in Zweifach-Schwefeläthyl, Weingeist und eine neue Säure $= C_4\ H_{10}\ S_4\ O_6 = C_4\ H_{10}\ S_2 + 2\ SO_3$ oder in eine Verbindung von Doppelt-Schwefeläthyl mit 2 At. Schwefelsäure. Diese Säure sättigt 2 At. Basis, während die Sulfäthylschwefelsäure nur 1 Atom sättigt. *(J. f. prt Chem. XIX. p.* 62—64.)

Kleinere Mittheilungen.

Ameisensäure im Terpentinöl hat WEPPEN gefunden. Sie ist die Ursache der oft stark sauren Reaction des rohen Terpentinöls und lässt sich durch Schütteln mit Wasser und Destillation des letztern abscheiden. *(Annal. der Pharm. XXXIV. p.* 235.)

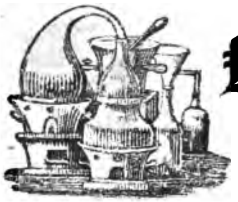
Jodgehalt der Potasche. PREUSS hat in einer blauen, sogenannten Moselasche einen nicht unbedeutenden Jodgehalt gefunden, und glaubt, dass alle inländische Potasche Jod enthalte (?). *(Annal. der Pharm. XXXIV. p.* 239—240.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



12. Septbr. 1840. №. 37.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Ueber den Einfluss der Pflanzen auf den Boden, von Braconnot.

Es wird allgemein angenommen, dass dieselben Gattungen von Pflanzen nicht gut mehrere Male nach einander in demselben Boden gedeihen, aber die wirkliche Ursache dieser Erscheinung scheint noch in grosse Dunkelheit gehüllt zu sein. Decandolle nimmt an, dass Excrementsubstanzen, welche aus eigenthümlichen Säften entstehen, durch die Wurzeln der Pflanzen in dem Boden ausgeschieden werden, ihn verderben und andern Pflanzen, welche dieselbe Organisation besitzen, schaden. Macaire suchte durch zahlreiche Untersuchungen die scharfsinnige Theorie jenes Botanikers zu bestätigen. Folgende Versuche Braconnot's sind dieser Ansicht nicht günstig.

Bekanntlich bringt man bei der Pflanzenzucht in Töpfen, vorzüglich bei den Pflanzen, welche stark begossen werden müssen, um die Wurzeln vor stehender Feuchtigkeit zu bewahren, in dem Boden des Topfes ein Loch an. Da Braconnot einen Oleander mit gefüllter Blüthe *(Nerium grandiflorum)*, der zu gross geworden war, los zu sein wünschte, wollte er sehen, was aus ihm würde, wenn er ihn in einen Topf brächte, der unten keine Oeffnung hätte, durch die der Ueberfluss an Feuchtigkeit abfliessen könnte. Ob nun gleich seine Wurzeln in ziemlich magerer Erde stark zusammengepresst waren, wuchs er doch sehr stark darin. Gegen das Ende der Blüthezeit schien es merkwürdig, die Natur der Excretionen zu untersuchen, welche die Wurzeln nach drei Jahren der Erde hatten mittheilen können. Man unterliess es daher absichtlich, ihn einige Tage zu begiessen und, nachdem man

eine Oeffnung in den untern Theil des Topfes gemacht hatte, ohne die Pflanze zu stören, wusch man nach und nach die Erde mit reinem Wasser, so wie die zahlreichen Wurzeln, welche sie enthielt. Man erhielt eine durchsichtige, gelbliche, fast farblose Flüssigkeit von einem nicht sehr bestimmten Geschmack. Beim Aussetzen an die Luft trübte sie sich sogleich wegen der Anwesenheit einer beträchtlichen Menge kohlensauren Kalkes, welcher sich an die Gefässe anlegte, und bildete auch auf ihrer Oberfläche weisse, krystallinische und leicht zerreissbare Häutchen. Dieser kohlensaure Kalk war mit einem Ueberschusse von Kohlensäure verbunden, die in der Erde des Topfes zurückgehalten wurde und ohne Zweifel von der theilweisen Zersetzung der Fasern herrührte, womit die Wurzeln dieses Strauches reichlich versehen sind. Aus diesem Waschwasser fielen übrigens bei Anwendung von Kalkwasser und Alkalien weisse Flocken nieder. Ein halbes Litre derselben Flüssigkeit, bis zur Trockne abgedampft, liess 3,1 Grm. eines salzigen pulverigen Rückstandes von gelblich-weisser Farbe und Salzgeschmack, aber ohne merkliche Bitterkeit zurück.

Die Analyse zeigte, dass derselbe enthielt:

Sauren kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia	1,10 Gr.
Chlormagnesium	0,35 —
In Alkohol lösliche Pflanzensubstanz, ungefähr	0,05 —
Apothem von Gerbstoff, ungefähr	0,15 —
Chlornatrium Chlorkalium Schwefelsauren Kalk Schwefelsaures Kali Phosphorsaures Kali, Spur	1,42 —
	3,07 Gr.

Man muss zugestehen, dass sich dieses Resultat nicht leicht mit der Theorie in Uebereinstimmung bringen lässt, nach der die Pflanzen, deren eigenthümliche Säfte scharfe und bittere Stoffe enthalten, einen Theil dieser Substanzen durch ihre Wurzeln ausscheiden, weil die des Oleanders, dessen giftige Schärfe wohl bekannt ist, nichts Aehnliches nach Verlauf von drei Jahren erzeugt hat in einem Topfe, der unten keine Oeffnung hatte und folglich durch Befeuchten nichts verlieren konnte. Diesen Thatsachen glaubte der Verf. noch andere beifügen zu müssen, und zuerst untersuchte er die Ausschwitzungen der Wurzeln von Pflanzen, bei denen man sie schon beobachtet hatte, wie bei *Carduus arvensis, Inula Helenium, Scabiosa arvensis,* so wie bei mehreren Euphorbien und mehreren Cichoraceen u. s. w. Aber die in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen leiteten auf kein befriedigendes Resultat. Macaire liess in reinem Wasser Pflanzen von

Chondrilla muralis, welche mit ihren Wurzeln versehen waren, wachsen, indem er sie alle zwei Tage ohne Erneuerung des Wassers ersetzte. Nach Verlauf einer Woche nahm dieses Wasser eine orangegelbe Farbe an, einen dem Opium ähnlichen Geruch, einen bittern narcotischen Geschmack und liess beim Abdampfen einen braunröthlichen Rückstand. Da der Verf. diesen Versuch zu wiederholen wünschte, aber *Chondrilla muralis* nicht zu seiner Verfügung hatte, so bediente er sich statt ihrer des gemeinen Lattichs. Er nahm diese Pflanze mit aller möglichen Vorsicht aus der Erde, und nachdem er sie durch leichtes Waschen von der Erde befreit hatte, gaben die Wurzeln beim Vegetiren im Wasser in der That Resultate, ganz ähnlich denen, welche Macaire erhalten hatte. Der Verf. bemerkte aber sogleich, dass nämlich alle Theile dieser Pflanzen vorzüglich in ihrer Jugendzeit eine so grosse *Reizbarkeit* besitzen, dass die geringste Reibung hinreicht, um den milchigen Saft ausfliessen zu lassen, und ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln, die man sowohl beim Ausnehmen aus der Erde, als auch beim Waschen ihrer Wurzeln nehmen kann, ist es fast unmöglich, nicht einzelne Theile ihrer Fasern zu verletzen, worauf der Saft ausfliesst.

Gegen Ende Juli brachte man nacheinander Pflanzen von *Euphorbia Peplus* in reines Wasser, ohne dasselbe zu wechseln. Dieses blieb aber fast farblos und geschmacklos, und gab nach dem Verdampfen nur einen fast unmerklichen Rückstand, der einen nicht sehr bittern Geschmack ohne Schärfe besass, während Macaire versiehert, eine gummiharzige, sehr scharfe und im Halse kratzende Substanz erhalten zu haben. Eine Pflanze von *Euphorbia Breoni*, die in einem Topfe in Heideerde wuchs, gab beim Waschen mit reinem Wasser, ohne die Pflanze zu stören, eine geschmacklose, fast farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen nur eine geringe Menge eines gelblichen, nicht scharfen salzigen Rückstandes liess, der aus folgenden Körpern bestand: salpetersaurem Kali, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, saurem kohlensauren Kalk und Humusextract. Die verwebten Wurzeln einer *Asclepias incarnata*, welche fast ganz einen an seinem untern Theile mit einem Loche versehenen Topfe ausfüllten, wurden wie obige mit reinem Wasser gewaschen. Ein halbes Litre dieser Flüssigkeit, welche gelblich und geschmacklos war, gab nach dem Abdampfen 0,44 Grm. eines gelblichen Rückstandes von einem erdigen Aussehen, der einen frischen und salzigen Geschmack, aber weder Bitterkeit noch Schärfe besass. Derselbe bestand aus: salpetersaurem, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, Chlornatrium und geschmackloser org. Substanz.

In eine Rabatte des botanischen Gartens von Nancy, die seit langer Zeit keinen Dünger erhalten hatte, wurden Mohnkörner *(Papaver somniferum)*

gesäet. Seit zehn Jahren wird diese Pflanze in denselben Boden wieder gesäet, ohne dass man bemerkt hat, dass sie auf eine sehr merkliche Weise ausgeartet sei. Um die Zeit, wo die Kapseln dieser Pflanze reif wurden und nach langer Dürre, wurden in der Nähe der Wurzeln ungefähr zwei Kilogramme Erde behutsam gesammelt. Nachdem man sie durch ein feines Sieb hatte durchgehen lassen, um die möglicher Weise darin enthaltenen Wurzelfasern abzusondern, befeuchtete man sie mit reinem Wasser und wusch sie mit Wasser auf einem gläsernen Trichter aus. Ein halbes Litre dieses filtrirten Waschwassers, welches fast geschmacklos war und eine gelbliche Farbe besass, gab nach dem Abdampfen 0,4 Grm. eines bräunlich-gelben Extractes, der einen bittern und salzigen Geschmack besass. Derselbe bestand aus viel Chlorcalcium und essigsaurem, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, Chlornatrium, Humusextract und einer schwach schmeckenden, in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Substanz.

Es lässt sich mit einigem Grunde annehmen, dass die Substanz von schwachem Geschmack dem Boden durch den Mohn mitgetheilt worden ist. Es ist jedoch zweifelhaft, ob man sie als eine Excretion der Wurzeln betrachten soll, oder ob sie nicht vielmehr von der Zersetzung dieser letzteren herrührt, so wie andere Theile der Pflanze. Vielleicht gilt dies nicht von der Essigsäure. Es wäre möglich, dass sie am Ende der Wurzeln der Mohnpflanzen ausgeschwitzt ist, oder wenigstens während des Keimens der Körner, weil Becquerel und Matteucci beständig Essigsäure erhalten haben, wenn sie Körner in kohlensaurem Kalke keimen liessen.

Wie dem auch sei, so hat sich der Verf. durch folgenden Versuch überzeugt, dass essigsaurer Kalk in sehr geringen Dosen der Vegetation besonders schädlich ist. Drei Pflanzen von *Mercurialis annua* wurden, die erstere in ein Decilitre reines Wasser gebracht, worin man 0,1 Grm. krystallisirten essigsauren Kalk aufgelöst hatte, die zweite in dieselbe Menge Wasser, das 0,4 Grm. wasserfreies Chlorcalcium in Auflösung hielt, und die dritte in reines Wasser. Die beiden letztern von diesen Pflanzen behielten ihre Frische lange Zeit bei, während die, deren Wurzeln in die schwache Auflösung von essigsaurem Kalk eintauchten, bald nicht unzweideutige Zeichen von Vergiftung gaben, so dass sie nach Verlauf von sechs Tagen verwelkt und zum Theil vertrocknet waren, was mir merkwürdig schien. Indessen führt Macaire in seiner Abhandlung über die Wechselwirthschaft einen Versuch an, welcher keinen Zweifel übrig zu lassen scheint, dass nicht allein die Excretionen der Wurzeln die Pflanzen von Stoffen befreien, die für ihre Ernährung ohne Nutzen sind, sondern dass sie auch dieselben von einem Theile der giftigen Substanzen befreien können, welche, wenn man sie hat absorbiren lassen, beinahe so wie die Thiere durch die Excremente das in

sich aufgenommene Gift auswerfen. MACAIRE wusch die Wurzeln einer Pflanze von *Mercurialis annua*, brachte dann einen Theil derselben in eine schwache Auflösung von essigsaurem Blei, den andern Theil in reines W. Dieses reine Wasser gab bei einer zwei Tage nachher angestellten Untersuchung nicht unzweideutige Zeichen von der Anwesenheit des Bleisalzes. Dieser Versuch war hinreichend merkwürdig, um zur Wiederholung desselben zu vermögen, wobei man in der That ein ähnliches Resultat erhielt. Aber der Verf. konnte sich leicht überzeugen, dass das Bleisalz nur durch Capillarattraction der Wurzeln in das reine Wasser übergegangen war, beinahe so, wie man es vermittels mehrerer wollener Fäden oder eines baumwollenen Dochtes hätte machen können. Wenn man bei demselben Versuche den obern Theil der Wurzeln, deren Enden in die Auflösung des essigsauren Bleioxyds tauchen, in graues Papier einhüllt und von Zeit zu Zeit diese Umhüllung erneuert, so nimmt sie die Bleiauflösung auf; und es geht durchaus nichts mehr von derselben in das reine Wasser des andern Gefässes über, selbst wenn man den Versuch verlängert, bis die ganze vergiftete Pflanze fast gänzlich vertrocknet ist. Und doch wurde der Theil der Wurzeln, welcher in das reine Wasser tauchte, eben so wie die ganze übrige Pflanze ohne Ausnahme mit essigsaurem Bleioxyd überladen. *Mercurialis annua* absorbirt nicht nur die Auflösung des essigsauren Bleioxyds, um sie vermittels der Wurzeln in dem ganzen organischen Systeme zu verbreiten, sondern man bemerkte auch, dass dasselbe Salz sich mit der Oberfläche der letztern fast wie auf einem Gewebe verband. (*Journ. für prakt. Chem.* p. 498—507, *aus den Ann. de Chim. et de Phys. LXXII.* 1839. *Sept. p.* 27—40.)

Ueber Arsenikvergiftung, von ALPH. DEVERGIE.

Vorliegende Abhandlung geht der zuletzt mitgetheilten von ORFILA ganz parallel und ist zum Theil eine Kritik derselben.

Methode zu Aufsuchung des absorbirten Arseniks. Hier schlägt der Verf. eine ganz neue Methode vor, welche sich auf die grosse Feuerbeständigkeit des arsenigsauren Kalks gründet und eine weit vollständigere Zerstörung der organischen Substanz möglich macht, als alle bisherigen.

Man trocknet die zu untersuchende Substanz mässig, wägt sie, bringt sie in eine Porzellanschale, giesst etwas Wasser darüber, erhitzt zum Kochen und setzt nun allmälig so viel Aetzkali zu, dass Alles aufgelöst wird. Nun nimmt man $\frac{2}{3}$ vom Gewichte der trocknen animalischen Substanz salpeters. Kalk und $\frac{1}{4}$ so viel Aetzkalk, setzt diese, nebst noch etwas Wasser der

Auflösung zu und mengt Alles gleichförmig. Die Masse verdickt sich breiartig. Man trocknet sie nun unter Umrühren ein, so dass sie nach dem Trocknen krümlich erscheint, dann erhöht man die Temperatur, bis die Masse braun wird, und überlässt sie hierauf sich selbst. Es tritt eine, zuweilen recht lebhafte, meist aber langsame freiwillige Verbrennung ein, deren Resultat eine mit mehr oder weniger Kohle vermengte weisse Masse ist. Durch Berührung mit einer glühenden Kohle kann man den Eintritt dieses Processes beschleunigen. Der Rückstand wird bei gelinder Wärme mit etwas Wasser und dann tropfenweis mit Salzsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, und die erhaltene Lösung von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt. Sie ist meist ganz farblos. Diese Lösung nun prüft man nach dem MARSH'schen Verfahren. Es entsteht dabei meist gar kein oder doch nur sehr weniger und leichter Schaum, und die zu Beseitigung des Schaumes vorgeschlagenen Mittel sind nie nothwendig. — Der MARSH'sche Apparat, dessen sich der Verf. bedient, besteht nur aus einer doppelt tubulirten Flasche; durch die eine Tubulatur geht die Röhre des Fülltrichters bis auf den Boden, in die andere ist das Gasrohr eingefügt. Der Verf. bedient sich nur des destillirten Wassers, er zieht gekörntes Zink dem gewalzten und die Salzsäure — welche nie Arsen enthält, auch in kleinern Mengen und schneller wirkt — der Schwefelsäure vor. Der Apparat wird von einem schützenden Drahtnetz umgeben. Zu jeder Operation ist neues Zink zu nehmen, da sich ein Theil des Arsens auf das Zink absetzt. Von der zu prüfenden Flüssigkeit wendet man nie den ganzen Vorrath auf einmal an; je nachdem sie zu sauer oder neutral ist, versetzt man sie mit etwas Aetzkali oder etwas Salzsäure, und dann noch mit so viel Wasser, dass die Flasche zu $\frac{4}{5}$ gefüllt wird. Vor dem Entzünden des Gases lässt man es erst etwa 3 Minuten lang ausströmen; die Gasentwicklung ist stark genug, wenn sie an den genäherten Lippen ein Gefühl der Kühlung erzeugt. — Ob sich Schaum bilden wird, ist nicht vorher zu bestimmen, doch geben im Allgemeinen gefärbtere Flüssigkeiten auch mehr Schaum. Entsteht bedeutender Schaum, so kann man nichts thun, als eine Weile warten und die Flüss. auf die von ORFILA angegebene Art decantiren. — Enthält die zu prüfende Flüss. Salpetersäure oder ein salpeters. Salz, so entwickelt sich anfangs kein Wasserstoff, der Gasstrom lässt sich nicht entzünden, es können aber leicht Detonationen statt finden. Durch grossen Ueberschuss von Salzsäure lässt sich, wie schon ORFILA bemerkt, dies beseitigen, aber es wird dann andererseits die Gasentwicklung zu stark, was von grossem Nachtheil ist, wenn man das Arsen sammeln will. — Die Flamme darf nicht über 2 — 3 Linien lang sein; die bläulich-opalisirende Farbe der Flamme ist nicht für Arsenik characteristisch, da jede Flamme eines aus animalischen Flüssigkeiten entwickelten Wasserstoffs dieselbe zeigt.

Findet beim Anzünden ein pfeifendes oder sonst klingendes Geräusch statt, so muss man sogleich auslöschen, da dann meist eine Detonation erfolgt. Bei jedem Versuche schmilzt übrigens die äusserste Spitze des gläsernen Rohres. — Die Arsenikflecken lässt der Verf. an einer kalten Porcellanschale absetzen, welche man in der Regel mit der Reductionsflamme in Berührung bringt; bei sehr arsenikreichen Flüssigkeiten giebt jedoch die äussere Flammenspitze das beste Resultat und im entgegengesetzten Falle muss man die kalte Fläche fast unmittelbar an die Ausströmungsöffnung halten. In jedem Versuche lässt sich die vortheilhafteste Stellung schnell ermitteln. — Die Grösse der Flecken richtet sich nach der Grösse der Flamme; dagegen die Intensität derselben, deren Mass das metallische und spiegelnde Ansehn ist, natürlich nur nach dem Arsengehalte. Die Farbe der Flecken ist chocolatenbraun, *oder* schieferbraun mit chocolatenfarbigem Reflex, oder gelb. Die ersten beiden sind dem Arsen ganz ausschliesslich eigen. Die gelbe Farbe rührt von Anwesenheit einer organischen Substanz her (?), was der Verf. daraus schliesst, dass eine Flüss., die nur braune Flecken gegeben hatte, oft gelbe gab, wenn man sie mit einer Oelschicht bedeckte. Jeder unzweifelhaft arsenikalische Fleck muss stark glänzen, von brauner, irisirender Farbe sein, an der Luft *allmälig* heller werden, sich leicht loskratzen lassen, in der Hitze unter Knoblauchgeruch vollständig flüchtig, in Salpetersäure vollkommen löslich sein und bei Verdampfung dieser Lösung einen weissen, durch salpetersaures *Silber* rosenroth werdenden Rückstand geben. Die gelben Flecken hängen meist sehr fest an, sind zuweilen nicht flüchtig und in Salpetersäure nicht immer löslich. — Antimonflecken sind stets schieferblau, zuweilen spiegelnd, in der Regel aber mit einem matten, kohligen Ueberzuge bedeckt, fast stets sehr rein begränzt, wogegen sich Arsenikflecken allmälig verlaufen; sie sind nur schwierig flüchtig; in Salpetersäure lösen sie sich auf, der Abdampfungsrückstand der Lösung ist stets gelblich und wird von salpeters. Silberlösung nicht geröthet.

Normales Arsenik des menschlichen Körpers. Der Verf. hat in Uebereinstimmung mit Orfila in den Knochen unzweifelhaften Arsengehalt gefunden. — Aus 15 Pfund Muskelfleisch, nach Orfila, verkohlt und mit Salpeters. behandelt, konnte er nur gelbe, wahrscheinlich aber arsenikalische, Flecken erhalten. Eine gewöhnliche Bouillon gab kein Arsen. — Der Verf. hält es daher für hinreichend, wenn man bei gerichtlichen Untersuchungen über absorbirtes Arsen die Knochen ganz ausschliesst.

Arsengehalt der Reagentien und Utensilien. Arsenhaltige Schwefelsäure ist nach des Verf. Versuchen oft weder durch Destillation noch durch Schwefelwasserstoff ganz vollkommen zu reinigen. Er empfiehlt

deshalb die **Salzsäure**, welche er nie arsenhaltig getroffen und von der er sich ausserdem überzeugt hat, dass sie durch blosse Destillation, wobei man die zuerst übergehenden Portionen bei Seite thut, von zugesetztem Arsen völlig befreit werden kann. **Salpetersäure**, über salpeters. Silber destillirt, kann kein Arsen enthalten. **Kali**, **Salpeter** und **Wasser** enthalten nie Arsen; übrigens ist die Prüfung leicht. **Zink** und **Eisen** finden sich eben so oft arsenfrei als arsenhaltig, man kann daher leicht reine Materialien auswählen. Dass aus **gusseisernen Gefässen** kein Arsen in die Flüssigkeiten übergehen könne, behauptet zwar ORFILA, doch geht aus neuen Versuchen von SOUBEIRAN hervor, dass man in dieser Beziehung nicht sicher ist, daher besser thut, eiserne Gefässe ganz zu vermeiden.

Arsengehalt der Erde kann theils von Knochen herrühren, theils von der in manchen Gegenden üblichen Methode, den Getreidesamen vor dem Säen in arseniger Säure einzuweichen, theils von Zufälligkeiten. In der Regel ist das Arsen in Form einer unlöslichen Verbindung vorhanden. Aus einigen Versuchen ORFILA's und des Verf. geht hervor, dass die arsenige Säure in der Erde stets in arsenigs. Kalk überzugehen scheint. Bei einer gerichtlichen Ausgrabung ist es jedenfalls nöthig, aus der Umgegend des Sarges so viel Erde zu sammeln, dass man nach dem Sieben 15 Pfund hat, und eben so viel von einer entferntern, besonders höher gelegnen Stelle. Diese Erdproben macerirt man erst mit Wasser, erst kalt, dann im Kochen, und prüft den Abdampfungsrückstand der Lösung auf Arsen; das Ungelöste behandelt man mit Salzsäure, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser aus, engt die erhaltenen Flüssigkeiten ein, bringt sie auf den erforderlichen Säuregrad und prüft sie im MARSH'schen Apparate. — Was die Frage anlangt, ob ein Arsengehalt der Erde sich etwa dem Cadaver mittheilen könne, so verneint sie der Verf. mit ORFILA, dass dies, vorausgesetzt, dass man den Cadaver von anhängender Erde durch Waschen gehörig gereinigt hat, in einer solchen Art geschehen könne, dass Verwechslungen möglich seien. Doch hält er die vorliegenden Versuche noch nicht für hinreichend zur definitiven Entscheidung. Dagegen ist es nicht zu bezweifeln, dass bei vollständiger Fäulniss das in einem vergifteten Cadaver befindliche arsenigsaure Ammoniak endlich von den Erdsalzen zersetzt werde und verschwinden muss. Doch ist dies vollständig nur nach völligem Zerfallen des Cadavers möglich. Adipocirbildung würde die Zersetzung des arsenigsauren Ammoniaks sehr aufhalten. (*Annal. d'Hygiène* 1840. *Juill.* p. 136 — 180.)

Ueber die sogenannte galvanische Schützung des Kupfers und Eisens vor Oxydation, zugleich als Widerlegung der elektrischen Theorie, von SCHOENBEIN.

Wie die Elektrochemiker die Thatsache der sogenannten galvanischen Schützung der Metalle erklären, ist bekannt; eben so andererseits, dass der Verf. ein Gegner der Contacttheorie ist. Derselbe benutzt nun aber die genannte Erscheinung zu einer grösstentheils experimentalen Widerlegung der elektrochemischen Theorie in folgender Weise:

Wenn es mit den Grundsätzen der Elektrochemie seine Richtigkeit hat, so muss es leicht möglich sein, die natürlichen elektrischen Beziehungen des Eisens oder des Kupfers zu dem Sauerstoffe in der Art zu verändern, dass diese Metalle aufhören, gegen letzteres Element eine chemische Anziehung auszuüben. Es wird, um diesen Zweck zu erreichen, weiter nichts zu thun nöthig sein, als die genannten metallischen Substanzen dauernd in den negativen, d. h. in denjenigen elektrischen Zustand zu versetzen, in welchem man sich den Sauerstoff selbst denkt. Nach den Ansichten vieler Chemiker und Physiker ist nun nichts leichter, als die Bewerkstelligung einer solchen Modification. Man braucht nur mit der einen oder andern der genannten Substanzen ein Metall in Berührung zu setzen, das viel positiver ist, als jene selbst, so ist der Zweck erreicht; Kupfer oder Eisen werden dauernd elektronegativ, und dadurch ihr Bestreben, mit dem ebenfalls elektro-negativen Sauerstoff sich zu verbinden, entweder geschwächt oder ganz und gar aufgehoben sein. Noch kräftiger aber als durch das so eben erwähnte Mittel müssten, den vorhin ausgesprochenen Grundsätzen gemäss, Kupfer und Eisen gegen den Sauerstoff dadurch geschützt werden, dass man dieselben als negativer Pol einer offenen kräftigen VOLTA'schen Säule in Wasser eintauchen lässt oder der Luft aussetzt; denn unter solchen Umständen würden diese Metalle ohne allen Vergleich stärker elektro-negativ sein, als dies der Fall ist, wenn sie nur mit einem Stücke Zink in Berührung stehen. Aus allen Principien der Elektrochemie folgt ferner, dass Eisen oder Kupfer, mit Zink voltaisch combinirt, gegen den Sauerstoff der Luft eben so gut chemisch indifferent sich verhalten muss, als gegen denjenigen, der sich im Wasser gelöst befindet. Eben so sollte es nach der fraglichen Theorie in Bezug auf den chemischen Erfolg ganz einerlei sein, ob z. B. Zink und Kupfer in dasselbe mit lufthaltigem Wasser gefüllte Gefäss eintauchen, oder ob jedes dieser Metalle sich in einem besondern Gefässe befinde und beide Gefässe nicht leitend mit einander verbunden sind. Auch müsste das Kupfer indifferent gegen den im Wasser gelösten Sauerstoff sein, wenn es in diese Flüssigkeit tauchte und das Zink über dieselbe hervorragte, d. h. in gar keiner Berüh-

rung mit ihr stände. Es sollte mit andern Worten die Schützung des Kupfers nicht von dem Umstande abhängig sein, dass die mit einander zu einem VOLTA'schen Elemente verbundenen Elemente mit der corrodirenden Flüss. eine geschlossene Kette bilden. Folgende Versuche sprechen gegen diese Voraussetzungen:

1) Ein Stück Eisen wurde mit einem Stück Zink voltaisch combinirt und jedes dieser Metalle in ein eigenes, mit gewöhnlichem Wasser gefülltes Gefäss gebracht, ohne dass man die beiden Gefässe in leitende Verbindung mit einander setzte. Schon wenige Stunden nach erfolgtem Eintauchen des Eisens in das Wasser erschienen um jenes Wolken von Eisenoxydhydrat, und nach einigen Tagen war das Metall vom Roste ziemlich stark zerfressen. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man das Eisen in Wasser setzte und das damit verbundene Zink über diese Flüssigkeit so herausragen liess, dass zwischen den beiden letztern keine Berührung stattfinden konnte.

2) Verband man mit jedem der Pole einer VOLTA'schen Säule, die aus zehn Elementen bestand und in der eine Kochsalzlösung als excitirende Flüssigkeit diente, mit einem Eisendrahte und liess jeden Poldraht in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten, ohne beide Gefässe leitend mit einander zu verbinden; so verhielten sich die Eisendrähte ganz wie in dem vorhergehenden Falle, d. h. der positive Poldraht wie der negative erschienen bald mit Eisenoxydhydrat überzogen.

3) Wurde Zink mit Eisen auf eine innige Weise in Berührung gebracht und diese Combination der Atmosphäre ausgesetzt; so verhielt sich letzteres Metall kaum anders, als wenn es ungeschützt unter den gleichen Umständen sich befunden hätte.

4) Wurde mit jedem der Pole einer offenen VOLTA'schen Säule ein gewöhnlicher Eisendraht in Verbindung gebracht, und setzte man beide Poldrähte der Einwirkung der Luft aus; so rosteten dieselben unter diesen Umständen gerade so, als wenn sie nicht mit der Säule verbunden gewesen wären.

5) Verband man Eisen mit Zink und brachte es in diesem Zustande in gewöhnliches Wasser, so dass beide Metalle in demselben Gefässe sich befanden; so oxydirte sich das Eisen auch nicht einmal spurenweise, wie lange dasselbe auch in der Flüss. liegen mochte.

6) Liess man von jedem Pole einer Säule einen gewöhnlichen Eisendraht ausgehen und in ein eigenes mit lufthaltigem Wasser gefülltes Gefäss treten und verband leitend beide Gefässe vermittels eines Platinstreifen; so wurde der in die Flüss. eintauchende Theil des negativen Eisendrahtes durchaus nicht oxydirt.

7) Kupfer mit Zink voltaisch verbunden, wurde in eine schwache Kochsalzlösung gebracht, und zwar so, dass jedes Metall in ein eigenes mit dieser Flüssigkeit gefülltes Gefäss eintauchte, ohne dass das Ganze eine geschlossene Kette bildete. Das Kupfer wurde unter diesen Umständen gerade so angegriffen, als wenn es für sich allein mit der Salzlösung in Berührung gestanden hätte.

8) Wurde der Versuch gerade so angestellt, wie in dem vorstehenden Falle, mit dem Unterschiede indessen, dass beide Metalle in dasselbe mit Salzwasser gefüllte Gefäss eintauchten; so verhielt sich das Kupfer vollkommen chemisch indifferent gegen die Flüssigkeit.

9) Liess man von jedem der Pole einer Säule einen Kupferstreifen ausgehen und denselben in ein eigenes mit Kochsalzlösung gefülltes Gefäss treten, ohne dass man beide Gefässe leitend mit einander verband; so wurden die Kupferstreifen eben so angegriffen, als hätten sie für sich allein in die Salzlösung getaucht,

10) Wurde der Versuch, wie so eben erwähnt, angestellt, die Flüss. beider Gefässe aber durch einen Metallbogen leitend verbunden, die Säule mithin geschlossen; so oxydirte sich der positive Kupferstreifen sehr schnell, während der negative völlig unangegriffen blieb. Diente als excitirende Flüss. ebenfalls Kochsalzlösung, so wurde bei geschlossener Kette das Kupfer der Plattenpaare eben so wenig oxydirt, als der negative Kupferpolstreifen, während bei offener Säule das Kupfer der Elemente gerade so stark angegriffen wurde, als hätte sich dieses Metall ausser aller VOLTA'schen Verbindung befunden.

11) Liess man von jedem Pole einer Säule einen Kupferstreifen oder Eisendraht ausgehen und jeden dieser Poldrähte in ein eigenes Gefäss treten, das zum Theil mit Quecksilber, theils mit gewöhnlichem Wasser oder Kochsalzlösung gefüllt war, reichten diese Drähte in ihren respectiven Gefässen bis in das Quecksilber hinein und standen letztere in leitender Verbindung durch einen Platinstreifen, dessen Enden ebenfalls in das Quecksilber beider Gefässe tauchten; so verhielt sich jeder Poldraht gegen die ihn umgebende Flüssigkeit gerade so, als wäre derselbe gar nicht mit einer Säule in Verbindung gewesen. Der negative wie der positive Streifen oxydiren sich gleich schnell.

Will man auch wirklich von der Annahme ausgehen, dass Eisen in Berührung mit Zink oder Kupfer durch den Contact mit Zink elektro-negativ werde, so erhellt aus Versuch 1, 3 und 7, dass dieser elektro-negative Zustand die Oxydation des Eisens und Kupfers weder in der Atmosphäre, noch in den lufthaltigen Flüssigkeiten zu verhindern im Stande ist. Man könnte jedoch einwenden wollen und sagen, dass der Grad der Negativität,

welchen diese Metalle im Contact mit dem positiven Zinke erlangen, nicht hoch genug sei, um deren Verwandtschaft zum Sauerstoff gänzlich aufzuheben. Allein von welcher Grösse auch die negative Spannung sein mag, welche man dem Eisen oder dem Kupfer unter Mithülfe einer offenen Säule giebt, so verhalten sich die genannten Metalle gemäss den Versuchen 2, 4 und 9 gegen den Sauerstoff auf dieselbe Weise, als ob dieselben mit letzterem für sich allein in Berührung ständen. Hieraus aber ergiebt sich nun das wichtige und mit den Principien der Elektrochemie in geradem Widerspruch stehende Resultat, dass der elektrische Tensionszustand eines Körpers oder dessen statische Elektricität auf dessen chemisches Verhalten auch nicht den geringsten Einfluss ausübt.

Wenn nun aus Vorstehendem sich ergiebt, dass der statisch-elektrische Zustand eines Körpers auf dessen chemisches Verhalten keine modificirende Wirkung ausübt, so scheint dagegen aus den Versuchen 5, 6, 8 und 10 zu erhellen, dass Metalle, welche unter dem Einflusse Volta'scher Ströme stehen, hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften wesentliche Veränderungen erleiden. Kupfer und Eisen z. B., als negative Pole einer geschlossenen Säule oder als die negativen Metalle einer geschlossenen Kette, werden weder von dem Salz-, noch von lufthaltigem gewöhnlichen Wasser angegriffen. Die heutige elektrochemische Theorie schreibt die unter diesen Umständen sich zeigende chemische Indifferenz der Metalle ihrem elektro-negativen Zustande zu.

Der Verf., dessen Theorie eine solche Erklärung nicht zulässt, giebt eine andere, aus seinen früheren Untersuchungen abgeleitete.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass luftfreies und sonst reines W. bei gewöhnlicher Temperatur eben so wenig auf Zink als auf Eisen wirkt; eben so weiss man, dass ersteres Metall zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat als das letztere. Bringen wir nun in Wasser, das Sauerstoff gelöst enthält, mit Zink verbundenes Eisen, so wird natürlich jenes zuerst vom Sauerstoff angegriffen. Würde unter diesen Umständen kein Strom entstehen, so müsste auch das Eisen sich oxydiren und in chemischer Hinsicht gerade so sich verhalten, als tauchte es für sich allein in Wasser ein. Nach den Grundsätzen der chemischen Theorie veranlasst aber jede chemische Thätigkeit eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes der in Wechselwirkung begriffenen Stoffe, und namentlich muss, gemäss diesen Grundsätzen, in Folge der Oxydation des Zinkes, durch den im Wasser gelösten Sauerstoff bewerkstelligt, ein Strom erregt werden, der von dem genannten Metalle durch das Wasser in das Eisen geht, oder, um die gewöhnliche Ausdrucksweise zu brauchen, muss das Zink positiv, das Eisen negativ sein. Der fragliche Strom hat allerdings eine sehr geringe Stärke, theils wegen der schwachen

chemischen Action, welche in der Kette stattfindet, theils wegen der schlechten Stromleitungsfähigkeit des Wassers. Man hat ihm auch deshalb die Fähigkeit der Wasserzersetzung abgesprochen. Des Verf. Untersuchungen über die VOLTA'sche Polarisation der Elektroden und über den Einfluss, den gewisse Gasarten auf das elektromotorische Vermögen der Metalle ausüben, haben jedoch das Irrthümliche der eben erwähnten Annahme nachgewiesen und gezeigt, dass selbst der schwächste Strom nicht durch irgend einen Elektrolyten zu gehen vermag, ohne auf diesen zersetzend einzuwirken. Aus dieser Thatsache folgt aber auch, dass der durch das in Wasser eintauchende Zink-Eisen-Element erregte Strom das Wasser zerlegt. In sofern nun aber diese Flüssigkeit elektrolysirt wird, muss nothwendig an dem sogenannten negativen Theil unserer Kette, nämlich an dem Eisen, Wasserstoff auftreten. Ist nun auch die Menge des durch den Strom am Eisen ausgeschiedenen Wasserstoffes so klein, dass dieselbe sinnlich gar nicht wahrgenommen werden kann, so reicht sie doch hin, um über das Metall her eine Hülle zu bilden, welche die unmittelbare Berührung zwischen dem Eisen und dem im Wasser gelösten Sauerstoff, eben dadurch aber auch die chemische Wirkung dieser beiden Körper auf einander zu verhindern im Stande ist. Da aber das Wasser die so kleine Menge des an dem Eisen haftenden Wasserstoffes nach und nach auflösen muss, so ist nöthig, um das Metall dauernd gegen den Angriff des Sauerstoffes zu schützen, dass die weggenommene Wasserstoffschicht immer wieder durch eine neue ersetzt werde. Dies geschieht natürlich dadurch, dass fortwährend vom Zink durch das Wasser nach dem Eisen ein Strom kreist, d. h. dass Wasser ohne Unterbrechung elektrolysirt und letzterem Metalle Wasserstoff zugeführt wird. Möglich ist es indessen auch, wie der Verf. dies bereits in POGGENDORFF's Annalen ausgesprochen hat, dass die das Eisen schützende Hülle, anstatt blosser Wasserstoff, ein bis jetzt uns noch unbekanntes und äusserst leicht zersetzbares Wasserstoffsuboxyd wäre, und dass diese Substanz schützend auf das Metall dadurch wirkte, dass sie einen Theil ihres Wasserstoffes an den im Wasser gelösten Sauerstoff abträte.

Aus oben Gesagtem erhellt nun, dass das Geschütztwerden des Eisens gegen den Angriff des freien, im Wasser enthaltenen Sauerstoffes nicht als eine elektrische Wirkung irgend einer Art zu betrachten ist, eben so wenig z. B. als das Nichtrosten eines mit Firniss überzogenen Stückes Eisen. Die chemische Indifferenz, welche das Metall unter diesen Umständen zeigt, liegt in einer rein mechanischen Ursache begründet, und der VOLTA'sche Strom dient nur in sofern zum Schützen des Eisens, als derselbe Wasser zerlegt und um das negative Metall herum eine Hülle von Wasserstoff bildet. Die nämliche Ursache nun, welche bewirkt, dass das mit Zink voltaisch combi-

nirte Eisen in gewöhnlichem Wasser nicht rostet, ist es auch, welche beim Schützen des Kupfers gegen die Wirkung des Seewassers ins Spiel kommt.

Wenn nun nach DAVY's Versuchen ein gewisses Verhältniss zwischen den Flächen des Schutzmetalles und des Kupfers beobachtet werden muss, damit dieses Metall vom Meerwasser nicht angegriffen werde, so erklärt sich diese Thatsache auf eine sehr einfache und genügende Weise. Es ist von selbst klar, dass eine Kupferplatte von gegebener Oberfläche, damit dieselbe vollständig und dauernd gegen die Einwirkung des Meerwassers geschützt sei, fortwährend von einer stätig zusammenhängenden Wasserstoffschicht bedeckt sein muss. Denken wir uns nun eine solche Platte, mit einer derartigen Hülle umgeben, in das Meerwasser gestellt, so ist klar, dass letzteres nach und nach den Wasserstoff auflösen, dadurch aber auch das Metall der Einwirkung der erwähnten Flüssigkeit bloslegen müsste. Um dies zu verhindern, ist durchaus nothwendig, dass der durch das Wasser der Kupferfläche entzogene Wasserstoff derselben augenblicklich wiedergegeben werde. Der zu diesem Behufe erforderliche Wasserstoff wird von dem VOLTA'schen Strome geliefert, den das mit dem Kupfer voltaisch verbundene Schutzmetall durch seine Oxydation erregt. Die Menge des in einer gegebenen Zeit an dem Kupfer ausgeschiedenen Wasserstoffes wird durch das Quantum *des in* der gleichen Zeit oxydirten Schutzmetalles bedingt, der Betrag dieser Oxydation aber durch die Summe der Berührungstheile, d. h. durch die Grösse der Oberfläche, welche das schützende Metall dem oxydirenden Medium darbietet.

Sollten die bereits vorgebrachten Thatsachen noch nicht als vollgültiger Beweis dafür betrachtet werden, dass VOLTA'sche Ströme direct mit dem Schützen der Metalle nichts zu thun habe, so werden folgende thatsächliche Angaben die Richtigkeit dieser Behauptung ausser allen Zweifel stellen.

Wird ein mit dem positiven Pole einer Säule verbundener Platindraht in verdünnte Schwefelsäure eingeführt und nachher in dieselbe Flüssigkeit ein Eisendraht gebracht, welcher an einem seiner Enden mit dem negativen Pole der Säule communicirt, so zeigt dieser Draht gegen die Säure ein chemisch unthätiges Verhalten, vorausgesetzt, die durch den Strom veranlasste Wasserstoffentbindung besitze einen gewissen Grad von Lebhaftigkeit. Bringt man umgekehrt den Platindraht mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung, führt ihn dann in die genannte saure Flüssigkeit ein und lässt hierauf in letztere einen Eisendraht treten, der an einem seiner Enden mit dem positiven Pole verbunden ist, so verhält sich der Eisendraht in chemischer Beziehung ganz so wie Gold oder Platin, d. h. er gestattet dem an ihm ausgeschiedenen Sauerstoff sich frei zu entwickeln, und es wird derselbe nicht im Mindesten von der Säure, in die er taucht, angegriffen. Es ist

sogar möglich, den Versuch so anzustellen, dass zwei Eisendrähte, einer die Rolle der positiven, der andere die der negativen Elektrode spielend, zu gleicher Zeit unthätig gegen die saure Flüssigkeit sich verhalten oder in den Zustand der Passivität versetzt werden. Um diesen Zweck zu erreichen, führt man einen mit dem positiven Pole einer Säule verbundenen Platindraht in die gewässerte Schwefelsäure ein und bringt hierauf in dieselbe Flüssigkeit das freie Ende eines mit dem negativen Pole in Verbindung stehenden Eisendrahtes. Sind die Sachen in diesem Zustande, so setzt man das eine Ende eines zweiten Eisendrahtes mit dem positiven Pole der Säule in Berührung, lässt dann das andere Ende in die verdünnte Schwefelsäure tauchen und entfernt hierauf gänzlich den Platindraht. Unter diesen Umständen entwickelt sich Sauerstoff am positiven Eisendraht und Wasserstoff am negativen, ganz in der Weise, wie diese Erscheinung an Platin- oder Golddrähten stattfinden würde. *(Journ. für prakt. Chem. XX. S.* 129—151.)

Ueber Brechweinsteinvergiftung, von Orfila.

Nach den Versuchen des Verf. an Hunden wird auch der Brechweinstein äusserst schnell absorbirt und findet sich dann in allen Organen; in vorzüglicher Menge aber in der Leber und den Nieren, und in diesen auch noch ziemlich lange Zeit nach der Vergiftung, während er im Blute nur kurze Zeit nach der Vergiftung gefunden wird. Auch von den Secretionsorganen wird er, ganz wie die arsenige Säure, nur aber viel schneller, wieder ausgeschieden; er findet sich dann in den secernirten Flüssigkeiten, am spätesten noch im Harn. Uebrigens wird er von den thierischen Flüssigkeiten und den Organen z. Th. zersetzt und unlöslich gemacht, man muss daher, um das Antimon nachzuweisen, die ganzen Organe, und vorzugsweise Leber und Nieren, trocknen, mit Salpetersäure verkohlen und die erhaltene Kohle ganz so behandeln, wie der Verf. für Arsenikvergiftungen vorschreibt, selbst die Anwendung des Marsh'schen Verfahrens nicht ausgeschlossen. Die Natur der erhaltenen metallischen Anflüge ist natürlich dann auf die bekannte Art noch näher zu untersuchen. *(Mém. de l'acad. roy. de Medec. T. VIII. p.* 509—522.)

Kleinere Mittheilungen.

Aqua laurocerasi und *Aq. amygdal. amar.* sind nach Veltmann leicht dadurch zu unterscheiden, dass letzteres, mit Ammoniak vermischt, schnell milchweiss wird, ersteres nur nach längerer Zeit und in nicht so hohem Grade. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p.* 235.)

Phosphorzink. Bekanntlich erhält man beim Schmelzen von Zink mit saurem phosphorsauren Natron in einer Retorte ein sehr entzündliches Sublimat von orangerothen Nadeln. Schmilzt man nach WÖHLER vor dem Löthrohre auf Kohle Zink mit Phosphorsalz zusammen, so zeigen sich selbst nach Beendigung des Blasens eine Menge kleiner Phosphorflämmchen. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p. 236.)*

Reduction der Chromsäure. Nach WÖHLER wird die Chromsäure in ihren Auflösungen durch salpetrige Säure zu Oxyd reducirt. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p. 236.)*

Schwefelsaures Bleioxyd löst sich nach WÖHLER leicht in neutralem weinsauren Ammoniak auf; die concentrirte Lösung gesteht nach einiger Zeit zu einer steifen Gallerte. *(Ann. der Pharm. XXXIV. p. 235.)*

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



19. Septbr. 1840. №. 38.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber das im normalen menschlichen Körper enthaltene Kupfer und Blei, von A. Devergie.

Einige in der gerichtlich-medicinischen Praxis gemachte Beobachtungen hatten die Aufmerksamkeit des Verf. auf einen Kupfer- und Bleigehalt der Asche animalischer Substanzen aufmerksam gemacht. In Gemeinschaft mit Hervy fortgesetzte Versuche führten zu dem Resultate, dass alle Eingeweide und selbst das Muskelfleisch und das Blut im normalen Zustande stets kleine Mengen Kupfer und Blei enthalten. Auch Mangan, welches die Ursache der rosenrothen Färbung ist, die man zuweilen an dem Behufs einer Untersuchung auf Arsen dargestellten Kalisalze bemerkt, fehlt selten. Das Kupfer ist bekanntlich schon früher durch Gahn im Papiere, durch Meissner, Sarzeau und Bontigny an vielen Pflanzentheilen nachgewiesen worden. — In der Bleikolik ist das Blei von Mehrern aufgesucht worden, aber weder Merat und Barruel noch Tanquerel des Planches konnten es im Urin, auch Chevallier nicht im Blute finden, dagegen fanden Tiedemann u. Gmelin bei einem absichtlich vergifteten Hunde das Blei in den *venis meseraicis* wieder; und Guibourt hat es später im Gehirne eines an *epilepsia saturnina* Verstorbenen nachgewiesen. Auch der Verf. fand in einem ähnlichen Falle in allen Organen und im Blute mehr Blei als Kupfer. Direct durch Reagentien lässt sich die geringe Menge von Blei in den thierischen Flüssigkeiten nicht nachweisen. Nach folgendem Verfahren hat jedoch der Verf. bei allen von ihm seitdem gemachten Untersuchungen ohne Unterschied beide

Metalle aufgefunden: Man trocknet die thierische Substanz in einer Porzellankapsel, verbrennt sie und äschert sie bei Rothglühhitze ein, indem man dazwischen die Kohle von Zeit zu Zeit mit dest. Wasser wäscht. Was sich von der Asche nicht in Wasser löst, wird in Salzsäure aufgenommen, der grösste Theil der Säure verjagt mit Wasser verdünnt. Schwefelwasserstoff giebt in dieser Lösung stets einen schwarzen oder braunen Niederschlag; diesen sammelt und wäscht man aus, behandelt ihn dann mit etwas Salzs. und Königswasser, wobei sich Schwefel abscheidet, filtrirt die entstandene Lösung, verjagt den Säureüberschuss, löst wieder in Wasser auf, fällt das Blei durch Schwefelsäure, dampft, ohne zu filtriren, Alles zur Trockne ab, wägt den Rückstand, zieht das schwefels. Kupfer mit Wasser aus, trocknet das rückständige schwefels. Blei und wägt es; die Differenz ist schwefels. Kupfer. Wo es verlangt wird, kann man die Metalle leicht vor dem Löthrohre oder durch Wasserstoff reduciren. Der Verf. fand:

	schwefels. Blei.	schwefels. Kupfer.
Bei einem neugebornen Kinde:		
in der Substanz des Darmkanals	0,001 Grm.	0,001 Grm.
Bei einem Kinde von 8 Jahren:		
in der Substanz des Magens	0,004 „	0,005 „
Bei einem 14jährigen Kinde:		
in der Substanz des Darmkanals	0,025 „	0,030 „
Bei einer erwachsenen Frau:		
im Magen	0,020 „	0,025 „
in den Eingeweiden	0,030 „	0,035 „
desgl.	0,040 „	0,046 „
Bei einem erwachsenen Manne:		
in den Eingeweiden	0,025 „	0,037 „
desgl. (bei weniger starker Verkohlung	0,035 „	0,040 „
in der Gallenblase	0,003 „	0,002 „
Bei einem an *encephalopathie saturnine* gestorbenen Manne:		
im Magen	0,030 „	0,020 „
in den Lungen	Spuren	Spuren
in den Nieren (8 Unzen)	0,002 „	0,001 „
in den *faecibus*	0,023 „	0,030 „
in der Gallenblase und Galle	0,004 „	0,001 „
in der Harnblase	0,005 „	0,003 „
in 1 Pfund Muskelfleisch	0,026 „	0,024 „
in 7 Unzen Blut	0,050 „	0,044 „

Das aus den Eingeweiden erhaltene Blei ging verloren, doch war darin

wenigstens 7 mal mehr Blei, als Kupfer. Auffallend ist daher, dass die Faeces dagegen Kupferüberschuss enthielten.

Die aus diesen Resultaten zu machenden Folgerungen ergeben sich von selbst. Der Verf. hält übrigens die Sache selbst für wiederholter bestätigender Versuche sehr bedürftig. *(Ann. d'Hygiène* 1840. *Juill. p.* 180 — 188.)

Ueber die Vergiftung durch Kupfersalze, von Lefortier und Orfila.

Aus diesen beiden von einander unabhängigen Abhandlungen, deren erste in den *Annal. de Hygiène* 1840. *Juill. p.* 97 — 136, die zweite aber in den *Memoires de l'academie royale de medecine T. VIII. p.* 522 — 567 enthalten ist, entnehmen wir Folgendes vom chemischen Standpunkte aus Interessante:

Lefortier hat durch Versuche an Hunden erwiesen, dass blankes metallisches Kupfer von den Säften des Darmkanals nicht angegriffen wird; dass dagegen Kupferoxydul, Kupferoxyd, kohlens. Kupferoxyd, phosphors. Kupferoxyd sämmtlich schnell in Auflösung übergehen, so schnell, dass die nach kurzer Zeit durch Erbrechen entleerten Flüssigkeiten, verdünnt und filtrirt, einen sehr deutlichen Kupfergehalt zeigen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass das gewöhnliche phosphorsaure Kupferoxyd schon durch Kochen mit Wasser in lösliches saures Salz und unlösliches, krystallinisches basisches Salz zerfällt. — Essigs., salpeters. und schwefels. Kupferoxyd werden dagegen bald im Magen in der Art zersetzt, dass sie z. Th. mit dem Eiweiss und der Substanz der Wände unlösliche Verbindungen eingehen. Bei Versuchen an Hunden, in deren Magen man die Lösungen dieser Salze brachte, durch Zuschnüren der Kehle aber Erbrechen verhinderte und später Erstickungstod herbeiführte, fand sich allemal in dem Filtrate der verdünnten Magencontenta nur wenig Kupfer, dagegen erhielt man aus den festen Theilen und den Magenhäuten durch Incineration viel Kupfer. Beim essigs. Kupfer geht diese Zersetzung am schnellsten vor sich; hier fand sich ein grosser Theil des Kupfers in den auf den verdünnten Magencontentis sich abscheidenden Fett- und Eiweisskügelchen.

Orfila hat sich durch Versuche, die nach seinen bekannten Methoden angestellt wurden, überzeugt, dass essigs. und schwefels. Kupfer, in den Magen oder ins Zellgewebe von Hunden gebracht, schnell absorbirt werden und sich sehr bald in allen Organen des Körpers wiederfinden; wenigstens wurde es in Leber, Milz, Nieren, Lungen, Herz und Eingeweiden gefunden. Das absorbirte Kupfer wird schon durch Kochen mit Wasser ausgezogen. Dadurch unterscheidet es sich von dem normalen Kupfer, welches nur durch

Einäscherung (z. Th. durch Ausziehung mit concentrirten Säuren) nachgewiesen werden kann.

Bei Untersuchungen auf Kupfervergiftung hat man daher die Contenta des Darmkanals und Excremente zuerst mit Wasser auszukochen und das Decoct durch Ansäuerung und Eintauchung blanken Eisens (das empfindlichste Mittel), so wie andere Reagentien auf Kupfer zu prüfen; auch die etwa vorhandenen verdächtigen Nahrungsmittel. Wird so nichts gefunden, so kann die Einäscherung zu nichts führen, da bekanntlich viele Vegetabilien normales Kupfer enthalten. Man muss dann zunächst den Darmkanal, dann aber auch die andern grössern Eingeweide 1 Stunde lang mit destillirtem Wasser auskochen (wobei man wieder die entfernter vom Magen liegenden, also einer blos mechanischen Imbibition nicht wohl ausgesetzten Organe zuerst nimmt), das Decoct abdampfen, den Rückstand mittels chemisch reiner Salpetersäure verkohlen, die Kohle mit salpetersäurehaltiger Salzsäure ausziehen und diese Lösung prüfen, oder auch denselben mit Salpeter verpuffen, die Salzmasse mit Wasser ausziehen, den Rückstand glühen, in Salzsäure lösen u. s. w. — Einäscherung der durch Wasser erschöpften Organe und Behandlung der Asche mit Säuren u. s. w. könnte nur dann wichtig sein, wenn dadurch noch eine, den durch Versuche freilich noch zu bestimmenden g r ö s s t e n normalen Kupfergehalt übersteigende Kupfermenge gewonnen *würde*. — Lefortier empfiehlt auch unmittelbare Reduction des Kupfers durch Schmelzen der verkohlten Organe mit Soda.

Orfila macht bei der Gelegenheit im Allgemeinen auf die Zeichen aufmerksam, durch welche entschieden werden kann, ob ein Gift etwa erst nach dem Tode eingebracht wurde. Hier können natürlich nur chemisch-locale, nicht dynamische Affectionen der Organe vorhanden sein, und das Gift selbst kann sich nur an Orten finden, wohin es durch Imbibition gelangt sein kann, die übrigens auch im todten Körper nur langsam fortschreitet und in dem allmäligen Unlöslichwerden des Giftes durch Verbindung mit der organischen Substanz ihre Grenze findet. Bei schon begrabenen Leichen würde in dieser Beziehung besonders eine Untersuchung des Gehirns und der Brusteingeweide auf absorbirtes Gift von Wichtigkeit sein.

Ueber das Vermögen mehrerer Salze, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen, von H. v. Blücher.

Bei Bestimmung des Magnesiagehaltes einer Flüssigkeit durch das Wägen der geglühten schwefelsauren Magnesia fand sich, dass diese, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, innerhalb 24 Stunden etwa 30 p. c. an Gewicht

zunahm und allmälig, nach Verlauf von 8 Tagen, 7 At. Wasser anzog, worauf keine weitere Gewichtszunahme eintrat.

Bis zur Austreibung des letzten Atoms Wasser geglühtes und dann sehr fein zerriebenes schwefelsaures Zinkoxyd (1,871 Grm.) zog in derselben Zeit 7 At. Wasser (1,439 Grm.) aus der Luft an und blieb dann mehrere Wochen hindurch im Gewichte unverändert.

1,274 Grm. durch Glühen vom Wasser befreites, fein zerriebenes schwefelsaures Nickeloxyd vom 8. bis zum 20. Juli der Luft ausgesetzt, zogen 0,875 Grm. oder 6 At. Wasser an. Der gefundene Wassergehalt betrug daher 40,72, der berechnete 41,01 p. c.

0,500 Grm. des bis zur Austreibung des letzten Atoms Wasser geglühten gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, welches nunmehr die Silbersolution weiss fällte, zogen vom 11. bis 27. Juli, wo Stillstand eintrat, 0,334 Grm. oder 10 Atome Wasser an. Im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure verlor dies Salz nach vier Tagen seinen Wassergehalt bis auf etwa 1 p. c., welches nach längerer Zeit wahrscheinlich auch entwichen wäre.

1,962 Grm. des gewöhnlichen krystallisirten phosphors. Natrons verloren nach vier Tagen, wo keine weitere Gewichtsabnahme erfolgte, im Vacuo über Schwefelsäure 1,174 Grm. oder 24 At. Wasser. Der gefundene Verlust betrug mithin 59,83, der berechnete 60,17 p. c. Dieses noch 1 At. basisches Wasser enthaltende Salz, vom 21. bis 30. Aug., wo keine weitere Gewichtszunahme eintrat, der Luft ausgesetzt, zog 0,679 Grm., genau 14 At., Wasser an.

2,269 Grm. geglühtes Chlorbaryum hatten nach Verlauf von einigen Tagen 0,395 Grm. Wasser, sehr genau 2 At., angezogen.

2,195 Grm. krystallisirtes Glaubersalz verloren nach 24 St. im Vacuo über Schwefelsäure 1,219 Grm., mithin alles Wasser, und zogen nachher kein Wasser wieder an, obwohl sie zu derselben Zeit wie die anderen Salze der Luft ausgesetzt waren.

Ausser den genannten Salzen wurden unter andern noch kohlensaures Natron, gewöhnlicher Kalialaun und Borax, sämmtlich durch Glühen vom Wasser befreit, gleichzeitig der Luft ausgesetzt, und gefunden, dass auch diese allmälig atmosphärisches Wassergas chemisch binden. 1,657 Grm. geglühtes kohlensaures Natron hatten z. B. vom 8. Juli bis zum 7. Aug., täglich gewogen eine ziemlich regelmässige Gewichtszunahme zeigend, 2,116 Grm. Wasser angezogen, was schon über 7 At. beträgt. 2,250 Grm. des gewöhnlichen mit 10 At. Wasser krystallisirenden Salzes verloren nach 48 Stunden im Vacuo über Schwefelsäure 1,264 Grm. oder 56,18 p. c. Wasser. Es sind also 9 At., der Rechnung nach auf 100 Th. 56,48, Wasser ent-

wichen. Das auf diese Weise noch 1 At. Wasser, selbst im Vacuo, zurückhaltende Salz zog, viel rascher als das geglühte, Wasser aus der Luft an, denn nach 14 Tagen fehlte nur noch ein halbes an 10 At. Wasser.

2,821 Grm. geglühter Kalialaun hatten vom 21. Juni bis zum 7. Aug. in auffallend regelmässiger Zunahme 1,803 Grm. Wasser angezogen, mithin schon etwas über 18 At.

1,598 Grm. geschmolzener und möglichst fein geriebener Borax zogen vom 17. Juli bis 7. Aug. 0,537 Grm. Wasser an, und dürften wahrscheinlich 10 At. aufnehmen, da man fand, dass gewöhnlicher, im Vacuo über Schwefelsäure von einem grossen Theile seines Wassers befreiter Borax schon nach acht Tagen fast den ganzen Verlust aus der Atmosphäre ersetzt hatte. (*Pogg. Ann. L. p.* 541—544.)

Ueber Talgsäure und deren Zersetzung in der Hitze, von Redtenbacher.

Der Verf. reinigte die in der Fabrik von Merck aus Ochsentalg dargestellte weisse, krystallinische, wachsfreie, bei 65° C. schmelzende Talgsäure durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol, Wiederauflösen in Kali und Fällen durch Salzsäure, bis ihr Schmelzpunkt constant bei 70° C. blieb. Die Resultate der Analyse wichen sehr von Chevreul ab, denn man erhielt:

C	76,53	76,40	76,93	76,82	76,64	76,57	76,79	68	= 5197,6	77,04
H	12,95	12,75	13,13	12,95	12,96	12,64	12,67	136	= 848,6	12,58
O	10,52	10,85	9,94	10,23	10,40	10,79	10,54	7	= 700,0	10,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		6746,2	100,00

Das Silbersalz, durch Fällung der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit Silbersolution dargestellt, gab:

C	54,90	55,12	55,04	68	= 5197,6	55,15
H	9,01	9,03	8,99	132	= 823,6	8,74
O	5,36	5,12	5,24	5	= 500,0	5,31
AgO	30,73	30,73	30,73	2	= 2903,2	30,80
	100,00	100,00	100,00		9424,4	100,00

Das neutrale Bleisalz durch Fällung derselben Lösung mit einer durch essigs. angesäuerten Bleizuckerlösung erhalten, gab:

C	55,90	68	= 5197,6	55,83
H	8,96	132	= 823,6	8,85
O	5,59	5	= 500,0	5,37
PbO	29,55	2	= 2789,0	29,95
	100,00		9310,2	100,00

Wenn man in die Auflösung der Säure in absolutem Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitete, dann erwärmte und durch Schütteln mit warmem Wasser die Salzsäure entfernte, so erhielt man eine durchscheinende, krystallinische, farblose, nicht sehr harte, bei 30—31° schmelzende, nicht destillirbare, fast geruchlose Masse, welche durch Kochen mit Kali Talgsäure und Alkohol gab, durch Kochen mit kohlens. Natron sich durch Ausscheidung weisser Flocken trübte. Der mit Wasser gewaschene Talgsäureäther bestand aus:

C	77,07	72	77,49	oder	140	77,27
H	12,84	144	12,65		280	12,62
O	9,99	7	9,86		14	10,11
	100,00		100,00			100,00

Die erstere Formel würde $\overline{St} + AeO + H_2\ O$ ($C_{68}\ H_{132}\ O_5 + C_4\ H_{10}\ O + H_2\ O$) geben, die zweite eine dem Stearin analoge Verbindung, welche statt Glyceryl Aethyl enthält, nämlich $2\ C_{68}\ H_{132}\ O_5 + C_4\ H_{10}\ O + 3\ H_2\ O$. Lassaigne's Stearinsäureäther $\overline{St} + 2\ AeO$ konnte der Verf. nicht erhalten.

Talgsaures Natron, dargestellt durch Kochen des Säurehydrats mit überschüssigem kohlens. Natron, Auspressen und Trocknen, Wiederauflösen in Alkohol u. s. w., bestand aus:

C	70,87	68	=	5197,6	71,17
H	11,24	132	=	823,6	11,38
O	7,38	5	=	500,0	6,85
NaO	10,51	2	=	781,8	10,70
	100,00			7303,8	100,00

Die Talgsäure ist also eine zweibasische Säure $= C_{68}\ H_{132}\ O_5 + 2\ H_2\ O$.

Bei Destillation der Talgsäure erhielt der Verf. dieselben Resultate wie Chevreul, nämlich wenig Kohlensäure und Wasser, ein nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Brenzöl und ein Destillat, welches ziemlich weiss, krystallinisch und von fast gleichem Schmelzpunkte, wie die Talgsäure war und anfangs auch für solche gehalten wurde. Einige Analysen zeigten jedoch einen geringeren Wasserstoffgehalt. Bindet man die destillirte Säure an Natron und behandelt das Salz mit Aether, so zieht dieser Brenzöl und Margaron aus, und das so gereinigte Salz liefert dann durch Zersetzung mit Salzsäure eine bei 60—61° schmelzende, in Zusammensetzung * und allen andern Punkten mit dem durch Destillation von Ochsentalg und aus Menschenfett darstellbaren Margarinsäurehydrat identische Säure, nämlich

* Vergl. die folgende Abhandlung von Varrentrapp.

C	76,00	34 =	2598,8	75,92
H	12,57	68 =	424,3	12,39
O	11,42	4 =	400,0	11,69
	100,00		3423,1	100,00

Aus dem Aether, mit welchem man das Natron- und besser das Kalksalz der destillirten Talgsäure behandelt, krystallisirt eine, durch Umkrystallisiren zu reinigende, weisse, perlmutterglänzende, schuppige, bei 77° schmelzende, dem Margaron identische Substanz, nämlich:

C	83,72	83,86	83,50	83,18	33 =	2522,4	83,13
H	13,90	13,87	13,85	13,82	66 =	411,8	13,57
O	2,38	2,27	2,65	3,00	1 =	100,0	3,30
	100,00	100,00	100,00	100,00		3034,2	100,00

Durch Destillation ganz reiner Talgsäure mit Kalkerde erhielt man ein dem Margaron ähnliches, aber bei 82° schmelzendes Produkt, welches bestand aus:

C	83,77	45 =	3439,6	83,38
H	13,81	90 =	561,6	13,68
O	2,42	1 =	100,0	2,44
	100,00		4101,2	100,00

also als $C_{33}\ H_{66}\ O + C_{12}\ H_{24}$ betrachtet werden könnte, was indess den höhern Schmelzpunkt nicht erklärt. Das Stearon Bussy's ist zu bezweifeln.

Das von dem Margaron getrennte und durch Rectification gereinigte Brenzöl besteht aus:

C	85,15	85,12	1 =	76,44	85,96
H	14,08	14,18	2 =	12,48	14,04
O	0,77	0,70			
	100,00	100,00		88,92	100,00

Talgsäurehydrat $C_{68}\ H_{136}\ O_7$ giebt also durch Destillation $C_{34}\ H_{68}\ O_4$ (Margarinsäurehydrat), $C_{33}\ H_{66}\ O$ (Margaron), CO_2, $H_2\ O$ und CH_2, nämlich:

6 At. Margarinsäurehydrat	C_{204}	H_{408}	O_{24}
1 „ Margaron	C_{33}	H_{66}	O_1
1 „ Wasser		H_2	O_1
1 „ Kohlensäure	C_1		O_2
Kohlenwasserstoff	C_{34}	H_{68}	
4 At. Talgsäurehydrat	C_{272}	H_{544}	O_{28}

Bereits Berzelius hat es ausgesprochen, dass man die Talgsäure und Margarinsäure als Oxyde desselben Radikals betrachten könne; dieses Radikal — Margaryl — würde $= C_{34}\ H_{66}$ sein, und dann die wasserfreie

Margarinsäure = R + 3 O (Margarylsäure), die wasserfreie Talgsäure = 2 R + 5 O (Untermargarylsäure). Das Margaron könnte dann Margaryloxyd $C_{34} H_{66} O$ sein. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass bei der Destillation zunächst 2 Atome Talgsäurehydrat zerfallen in Wasser, Margaron und 3 At. Margarinsäurehydrat, und dass letzteres erst bei weiterer Zersetzung wieder in Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff ($C_{32} H_{64}$) zerfällt. Damit stimmt auch die sehr geringe Kohlensäureentwicklung überein.

Bromeis hat in einer alsbald mitzutheilenden Abhandlung gezeigt, dass Talgsäure durch Salpetersäure zu Margarinsäure oxydirt werde. — Erwärmt man Talgsäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und etwas Wasser, so wird die Mischung grün von gebildetem Chromoxyd, die veränderte Säure schmilzt bei 64—65° und lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol in Talgsäure und bei 59—60° schmelzende Margarinsäure scheiden. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 46—65.)*

Ueber Margarinsäure, von F. Varrentrapp.

Bussy hat gezeigt, dass Ochsentalg und Hammeltalg, welche keine Margarinsäure enthalten, durch Destillation Gemenge geben, welche keine Talgsäure mehr, aber eine der aus Menschenfett darstellbaren Margarinsäure sehr ähnliche oder identische Säure liefern.

Der Verf. unterwarf Ochsentalg, Schweineschmalz, Olivenöl und rohe Oelsäure der trocknen Destillation. Er erhitzte in gläsernen Retorten über freiem Feuer anfangs so rasch als möglich; war der Siedepunkt bald erreicht, so liess man das Feuer schwächer werden. Bis dahin entwickelte sich etwas Wasser, aber keine andern Gase und nur noch wenig Dämpfe von Fettsäuren. Jetzt beginnt aber ein rasches Kochen, wobei jedoch kein Uebersteigen zu fürchten ist, wenn man die Retorten nicht zu sehr gefüllt hat. Die Produkte verdichteten sich leicht in der nicht abgekühlten Vorlage und waren stets von grösserer (nur bei Ochsentalg gleicher) Consistenz wie das angewendete Fett. In einer Wolf'schen Flasche lässt sich noch Kohlenwasserstoff und stark riechender Stoff (Akrol) condensiren; ausserdem entweichen Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. — Die Destillationsprodukte wurden erst von ihren flüssigen Antheilen durch mehrmaliges Pressen möglichst geschieden, dann die krystallisirbare Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Verseifen und Abscheiden durch Salzsäure gereinigt; dieselbe liess sich auch destilliren, und bräunte sich dabei nur zuletzt etwas; man reinigte sie daher völlig durch Destillation, wobei der mittlere Theil des Destillats, als der

reinste, abgesondert wurde. — Derselbe war bei allen untersuchten Fetten weiss, krystallinisch, bei 55—56° schmelzbar, verlor durch Schmelzen mit Bleioxyd 3,29 — 3,30 p. c. Wasser und bestand aus:

C	76,89	76,87	76,80
H	12,16	12,59	12,72
O	11,05	10,53	10,47
	100,00	100,00	100,00

Das mit dieser Säure dargestellte Natronsalz enthielt 9,82 p. c. Natron (Atomgew. der Säure 3700); ein aus der alkoholischen Lösung des Natronsalzes gefälltes Silbersalz enthielt 30,25—30,23 p. c. Silberoxyd, woraus das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 3340. Das Silbersalz enthielt übrigens nur 54,4 Kohlenstoff. — Bei genauerer Untersuchung fand sich, dass man, wenn aus dem Natronsalze ein Kalksalz bereitet, dieses getrocknet und mit Aether behandelt wurde, ein Oel und eine krystallisirbare, mit Basen nicht verbindbare Substanz auszog, welche kohlenstoffreicher waren als die Säure. (Aus der vorigen Abhandlung ist bekannt, dass dies ein flüssiger Kohlenwasserstoff und Margaron sein müssen.) Man verwandelte nun alle erhaltene Margarinsäuren in Kalksalze, reinigte diese mit Aether und schied dann die Säuren ab. Sie schmolzen jetzt alle bei 60° und bestanden aus:

C	75,35	75,43	75,87	75,64	75,66	75,65	75,85	34	= 2598,79	75,92
H	12,33	12,70	12,22	12,86	12,69	12,66	12,42	68	= 424,30	12,39
O	12,32	11,87	11,91	11,49	11,66	11,69	11,73	4	= 400,00	11,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		3423,09	100,00

Das oben untersuchte Silbersalz enthielt:

C	54,41	54,32	34	= 2598,8	54,571
H	8,74	8,78	66	= 411,8	8,647
O	6,60	6,67	3	= 300,0	6,301
AgO	30,25	30,23	1	= 1451,6	30,401
	100,00	100,00		4762,2	100,000

Die Säure ist also = $C_{34} H_{66} O_3 + H_2 O$ und das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 3310,6.

Fällt man die alkoholische Lösung des reinen Natronsalzes mit einer durch etwas Essigsäure angesäuerten Bleizuckerlösung, so erhält man ein weisses, bei 100° schmelzendes Bleisalz, welches besteht aus:

C	55,04	34	55,23
H	8,84	66	8,75
O	6,41	3	6,38
PbO	29,71	1	29,64
	100,00		100,00

Das durch Sättigung der Säure mit conc. Aetznatronlauge, Auspressen der Seife, Auslegen derselben an die Luft und Ausziehen mit starkem Alkohol, worin es sehr leichtlöslich ist, bereitete Natronsalz zersetzt sich in vielem Wasser in ein saures und ein basisches Salz, mit wenig Wasser giebt es eine steife, beim Erkalten fest werdende Masse, aus der sich durch Pressen das Wasser grösstentheils entfernen lässt. Dasselbe enthält 10,5 — 10,7 p. c. Natron.

Das Barytsalz, aus der alkoholischen Lösung des Natronsalzes durch wässrige Chlorbaryumlösung gefällt, war dem von Chevreul beschriebenen Barytsalze der Säure des Menschenfettes ganz ähnlich und enthielt 22,42 — 22,46 Baryt.

Durch mehrtägige Digestion des neutralen Bleisalzes mit Bleiessig bei gelinder Wärme erhält man ein körniges, nicht mehr ohne Zersetzung schmelzbares Salz, welches Essigsäure enthält. Es enthält:

C	29,99	72	=	5503,32	29,88
H	4,67	138	=	861,08	4,67
O	5,40	9	=	900,00	4,89
PbO	59,94	8	=	11156,00	60,56
	100,00			18420,40	100,00

also 2 C_{34} H_{66} O, PbO) + C_4 H_6 O_3, 6 Pb O.*

Leitet man durch die alkoholische Lösung des Margarinsäurehydrats Salzsäuregas, so scheidet sich bald der Margarinsäureäther als Oel oben ab. Derselbe lässt sich jedoch nicht ohne Zersetzung überdestilliren, auch nicht ohne alle Zersetzung mit einer Lösung von kohlens. Natron behandeln. Der blos mit kochendem Wasser gewaschene Aether bestand aus:

C	76,82	38	=	2904,53	76,86
H	12,74	76	=	474,22	12,55
O	10,44	4	=	400,00	10,50
	100,00			3778,47	100,00

Man mengte Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts gebranntem Kalk und destillirte, bis sich das Destillat stark färbte. Das Destillat wurde durch Kali von Säure und durch Umkrystallisiren aus Aether (weniger gut aus Alkohol) von dem zugleich gebildeten Oele gereinigt, welches bei mehr Kalk so reichlich entsteht, dass man kein Margaron abscheiden kann. — Das so erhaltene Margaron schmilzt bei 76° und besteht aus:

---

* Auch durch Digestion von benzoësaurem Bleioxyd mit Bleiessig erhält man eine körnige Verbindung C_{14} H_{10} O_3, 2 PbO + 2 (C_4 H_6 O_3, 3 PbO); sie enthält nämlich 12,1 C, 1,0 H, 6,1 O, 80,8 PbO.

C	82,98	82,94	82,31	33 =	2522,35	83,13
H	13,78	13,31	13.77	66 =	411,82	13,57
O	3,24	3,25	3,92	1 =	100,00	3,30
	100,00	100,00	100,00		3034,18	100,00

Das erwähnte Oel konnte nicht von dem darin aufgelösten Mangaron gereinigt werden.

Destillirt man die Margarinsäure für sich, so giebt sie etwas Kohlensäure und Margaron (nebst etwas öligem Kohlenwasserstoff); der grösste Theil destillirt aber unverändert über.

Es war nun nöthig, sich die Margarinsäure aus Menschenfett darzustellen, welche nach Chevreul ganz anders zusammengesetzt ist, als die oben beschriebene und durch Destillation der Talgsäure entstehende. — Man verseifte Menschenfett, zersetzte die Seife, presste die grösste Menge der Oelsäure aus und reinigte die Margarinsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie bestand im Mittel von vier Analysen aus 75,5 C, 12,5 H und 12,0 O; das Silbersalz enthielt 30,48 Silberoxyd, 54,65 C, 8,72 H, 6,15 O. Es findet also völlige Uebereinstimmung mit der untersuchten Margarinsäure statt. — Gleiche Identität in jeder Beziehung zeigte die von Dr. Mayer aus Olivenöl dargestellte Margarinsäure. *(Annal. der Pharm. XXXV. S. 65—86.)*

Zusammensetzung des Chelidonins und Jervins, von Dr. H. Will.

Das untersuchte Chelidonin war von Pröbst selbst dargestellt; ein rein weisses, zartes Pulver, schmelzbar, entzündlich, ohne Rückstand verbrennlich. Das lufttrockne Chelidonin enthält noch 4,65—5,13 p. c. oder 2 At. Wasser, welches jedoch bei 100° C. vollständig weggeht. Mit Aetzkali geschmolzen entwickelt es viel Ammoniak. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen, körnigen Niederschlag, der sich ohne Zersetzung auswaschen lässt und durch Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt wird.

Das bei 100° getrocknete Chelidonin besteht aus:

C	69,07	68,76	68,30	40 =	3057,40	68,90
H	5,62	5,65	5,60	40 =	249,59	5,62
N	12,19			6 =	531,12	11,97
O				6 =	600,00	23,51
					4438,11	100,00

Das kryst. Chelidonin enthält dazu noch 2 At. Wasser und sein Aequiv. ist daher 4663,07.

Die bei 100° getrocknete Chlorplatinverbindung hinterlässt 17,42 — 17,62 p. c. Platin, besteht also aus 30 Platinchlorid und 70 salzsaures Chelidonin, oder ist = C_{40} H_{40} N_6 O_6, H_2 Cl_2 + Pt Cl_2. — Das Narcotin ist nach LIEBIGS älterer Formel = C_{40} H_{40} N_2 O_{12}. Beide stehen sich also sehr nahe. Eine Umwandlung der einen Base in die andere wollte aber nicht gelingen.

Das **Jervin** war von ED. SIMON selbst bereitet, weiss, krystallinisch, schmelzbar, entzündlich, ohne Rückstand verbrennlich; mit Kali entwickelte es ebenfalls viel Ammoniak. In Wasser löst es sich kaum, aber in Weingeist. Das essigs. Salz ist leichtlöslich, das schwefels., salpeters. und salzs. schwerlöslich. Die essigs. Jervinlösung wird daher durch Mineralsäuren gefällt; eben so durch Ammoniak. Bei 190° zersetzt sich das Jervin noch nicht. Durch Fällen der essigs. Lösung mit saurem Platinchlorid erhält man ein hellgelbes, leicht auswaschbares Doppelsalz. Das lufttrockne Jervin verliert bei 100° 688 p. c. = 4 At. Wasser. Das bei 100° getrocknete besteht aus:

C	75,96	75,60	60 =	4586,10	76,41
H	9,57	9,74	90 =	561,57	9,36
N	5,38	5,38	4 =	354,08	5,89
O	9,09	9,28	5 =	500,00	8,34
	100,00	100,00		6001,75	100,00

Das krystallisirte Jervin enthält noch 4 At. Wasser, sein Aequiv. ist daher 6451,67.

Das bei 100° getrocknete Platinsalz enthält 14,33 — 14,55 p. c. metall. Platin, besteht also aus 25 Platinchlorid und 75 salzs. Jervin oder ist = C_{60} H_{90} N_4 O_5, H_2 Cl_2 + Pt Cl_2. (*Annal. der Pharm. XXXV. S.* 113 — 119.)

Narcitin, von JOURDAIN.

Die Zwiebel der **weissen Narcisse** (*Narcissus poeticus L.*) war vor der Entdeckung von Amerika und der Einführung der Ipecacuanha eines der gewöhnlichsten Brechmittel; sie war unter dem Namen *Radix Narcissi* officinell. Später überzeugte man sich, dass auch von andern Species der Gattung Narcissus die Zwiebeln ähnliche Kräfte besitzen, daher denn auch *N. odorus, N. Jonquilla, N. Tazetta* und *N. Pseudo-Narcissus L.* dafür substituirt wurden. In Frankreich sind vorzugsweise nicht nur die Zwiebeln, sondern auch die Blätter und Blumen der gemeinen **Wiesen-Narcisse** (*Narcissus Pseudo-Narcissus*) von mehrern Aerzten, vorzüglich von LEJEUNE

und LOISELEUR DE LONGCHAMP, DUFRENOY und LAENNEC versucht und gegen Keichbusten, Asthma, Ruhr, Fieber, Epilepsie u. s. w. empfohlen, auch vom Pariser Codex aufgenommen worden. Man giebt dieses Mittel wie die Ipecacuanha als Pulver zu einigen Gran bis zu einem Scrupel und selbst darüber, oder als wässrigen Aufguss oder als Extract. Es bewirkt leicht Brechen und Umstimmung der Functionen, welche vom Unterleibs-Nervengeflechte ausgehen.

JOURDAIN hat diese Wiesen-Narcisse chemisch untersucht, um den brechenerregenden Bestandtheil derselben näher kennen zu lernen. Er nennt den brechenerregenden Bestandtheil der Wiesen-Narcisse „Narcitine"; dieser Stoff findet sich in allen Theilen der Pflanze, vorzüglich aber in der Zwiebel; er ist weiss, durchscheinend, von einem schwachen Geruch und Geschmack, an der Luft zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und in Säuren, z. B. im Essig, leicht löslich. J. hat übrigens das Narcitin auch in andern Arten von Narcissus, namentlich in *N. Tazetta* und *N. poeticus*, aufgefunden.

In 100 Theilen der getrockneten Zwiebel von *N. Pseudo-Narcissus* fand er folgende Bestandtheile:

Narcitin	37
Gummi	6
Gerbesäure	24
Holzsubstanz	28
Aetherisches Oel, Salze	in nicht bestimmter Menge.

In den Blüthen konnte er nur 25 p. c. Narcitin finden. Uebrigens hat er die Narcissenzwiebel mehr als hundertmal angewendet und sich stets überzeugt, dass dieses Arzneimittel ungemein leicht Brechen macht, aber nicht abführend wirkt. (*B. R. XIX. S.* 338 — 340.)

Kleinere Mittheilungen.

Atomgewicht des Kohlenstoffs. Bekanntlich hat DUMAS schon zu beweisen versucht, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75 sein müsse. Er hat jetzt mit STAS vereint durch viele Verbrennungen gewogener Mengen reinen Kohlenstoffs oder kohlenstoffiger, ihrer Zusammensetzung nach bekannter, ganz reiner und trockner Körper in vollkommen trocknem Sauerstoffgas die in der Kohlensäure enthaltenen relativen Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff ermittelt und gefunden auf 200 Sauerstoff: durch Verbrennung von Naphthalin 75,21; 75,01; 75,08; 75,07; durch Verbrennung von Kampher: 75,1; 75,1; 75,0; durch Verbrennung von Benzoësäure: 75,09; 75,03; durch Verbrennung von Graphit von Ceylon: 74,91; 75,04; 74,99; durch Verbrennung künstlichen Graphits: 74,87; 74,90. Diese Resultate bestätigen

die Annahme, dass das Atomgewicht der Kohle = 75 sei, d. h. gerade das Sechsfache vom Atomgewichte des Wasserstoffs, wie schon PROUT vermuthete. Diese Zahl stimmt auch besser mit dem von BIOT, ARAGO und SAUSSURE bestimmten spec. Gewichte des Sauerstoffgases und Kohlensäuregases überein. (*l'Institut No.* 347.)

Fällung metallischen Kupfers durch Zink. Löst man nach LEYKAUF in schönen reinen Krystallen krystallisirten Kupfervitriol in 3 Th. heissem Wasser, bringt die Lösung vorsichtig in eine tubulirte Retorte und erhitzt sie bis zu 90° C., so entbindet sich beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas. Das aufgefangene Gas zeigt sich beim Verbrennen und durch mehrere Prüfungsmittel als reines Wasserstoffgas. Das bei diesem Process erhaltene Kupfer enthält zugleich Kupferoxyd. Die Reduction des Kupferoxydes könnte daher bei gewöhnlicher Temp. durch das bei seiner Entbindung in W. gelöste Wasserstoffgas geschehen, was bei einer heissen Kupfervitriollösung nicht der Fall sein kann, da dieselbe Wasserstoffgas nicht absorbirt und dabei die Ausdehnung dieses Gases bedingt. (*J. f. pr. Chem. XIX. S.* 124.)

Eisenoxyd, durch kohlensaures Ammoniak gefällt, ist nach WÖHLER im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht mit rothbrauner Farbe löslich. (*Annal. der Pharm. XXXIV. S.* 235.)

Schwefelsaure Indiglösung wird nach WÖHLER durch Erwärmung mit Eisenoxydsalzen ebenso entfärbt, wie durch Salpetersäure. (*Annal. der Pharm. XXXIV. S.* 235.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



26. Septbr. 1840. №. 39.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Verhalten des metallischen Silbers zu schwefelsaurem Eisenoxyd und Quecksilberchlorid, von A. Vogel.

Wetzlar hat die Beobachtung gemacht, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig Silber auflöst und dass eine um so grössere Menge Silber aufgelöst wird, je mehr freie Schwefelsäure in dem Eisensalze enthalten ist. Auch hat er wahrgenommen, dass Silber aus einer neutralen salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol nicht ganz vollkommen ausgeschieden wird.

In eine verdünnte kochende Auflösung von schwefels. Eisenoxyd brachte der Verf. ein polirtes Stück reinen gewalzten Silbers. Das Metall wurde sogleich angegriffen und bedeckte sich mit einem schwarzgrauen Ueberzuge. So wie die farblose Eisenauflösung mit dem Silber ins Kochen kam, nahm sie eine gelbe Farbe an und wurde durch das Erkalten wieder farblos. Als man indessen eine farblose Auflösung von schwefels. Eisenoxyd ohne Zusatz von Silber bis zum Kochen erwärmte, wurde sie ebenfalls röthlich-gelb und beim Abkühlen wieder farblos.

Nachdem das Kochen etwa eine Viertelstunde fortgesetzt war und das schwarz gewordene Stück Silber keine weitere Veränderung mehr zu erleiden schien, zog man es zurück und brachte es in eine neue kochende Auflösung von schwefels. Eisenoxyd, in welcher es sich bei fortgesetztem Kochen nach einiger Zeit gänzlich auflöste. Aus der Flüssigkeit setzte sich nach einigen Tagen ein weiss-gelbliches Pulver ab.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüss. wurde durch Kali, so wie durch Ammoniak braunschwarz niedergeschlagen; Salzsäure bewirkte einen weissen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser in Salpeters. unauflöslich, in Ammoniak aber ganz auflöslich war und sich wie Chlorsilber verhielt. Kaliumeisencyanid, welches die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht fällte, brachte nun einen blauen Niederschlag hervor, indem sich etwas Eisenoxydul gebildet hatte.

Die mit einem Ueberschusse von Silber bis zur Trockne abgerauchte Flüssigkeit, der Rückstand in Wasser gekocht und noch kochend filtrirt, setzte nach 24 Stunden weisse Krystalle von schwefelsaurem Silberoxyd und metallisches Silber ab. Die davon abgegossene, beinahe farblose Flüssigkeit wurde vom Kaliumeisencyanid blau, von Schwefelblausäure blutroth und Salzsäure brachte darin einen bedeutenden weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, woraus sich ergiebt, dass schwefelsaures Silber hier mit schwefels. Eisenoxydul und mit schwefels. Eisenoxyd in einer Flüssigkeit zusammen bestehen könne, ohne von ersterem eine Zersetzung zu erleiden.

Keine dieser Erscheinungen wird wahrgenommen, wenn man Silber in eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt. Das Silber wird nämlich davon nicht angegriffen und die Flüssigkeit verändert *ihre* Farbe nicht.

Aus der concentrirten Auflösung des Eisens mit Silber setzt sich beim Abkühlen, wie schon angegeben, ein weiss-gelblicher Niederschlag zu Boden, welcher sich aber nicht wie das von Lavini beschriebene Doppelsalz, aus Silberoxyd und Eisenoxyd, mit Schwefelsäure verbunden, sondern nur als ein Gemenge aus schwefelsaurem Silber mit etwas basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd und reducirtem Silber verhielt.

Dass die silberhaltige Eisenauflösung durch Kochsalz weiss gefällt wird, ist natürlich dem Silber zuzuschreiben; aber dieser weisse Niederschlag zeichnet sich dadurch aus, dass, wenn er in der Flüssigkeit schwebend erhalten und mehrere Stunden den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, er seine weisse Farbe nicht merklich verändert. Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds ist deshalb gewissermassen als ein Schutzmittel gegen das Schwarzwerden des Chlorsilbers zu betrachten.

Eine ähnliche Erscheinung findet nach Gay-Lussac statt, wenn in dem Silbersalze, welches durch Kochsalz gefällt wird, etwas Quecksilber enthalten ist; in diesem Falle wird das Chlorsilber nicht mehr schwarz an der Sonne.

Eben so wie durch schwefelsaures Eisenoxyd wird Blattsilber auch von einer Sublimatauflösung angegriffen; der metallische Glanz des Silbers verschwindet sogleich, wobei sich zuerst ein graues, dann durch Aufkochen der Flüssigkeit ein weisses Pulver bildet, welches an der Sonne nicht schwarz

wird. Dies weisse, in Wasser unauflösliche Pulver nimmt durch Zusatz von Ammoniak eine schwarze Farbe an, und aus der von dem schwarzen Pulver abgegossenen Flüssigkeit schlägt reine Salpetersäure ein weisses, an der Sonne schwarz werdendes Pulver nieder, welches sich wie Chlorsilber verhält. Das im Sublimat durch Silber entstandene weisse Pulver, in einer Glasröhre erwärmt, sublimirt sich zum Theil, und der nicht flüchtige, in Ammoniak auflösliche Rückstand schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einer gelblichen durchscheinenden Masse. Demnach besteht obiges Pulver aus Quecksilberchlorür und aus Silberchlorid.

Man kann durch anhaltendes Kochen dahin gelangen, die Sublimatauflösung gänzlich zu zersetzen, wenn man einen Ueberschuss von Blattsilber dazu anwendet, so dass sich nun kein Sublimat mehr in der Auflösung befindet, indem er gänzlich in Chlorsilber und Quecksilberchlorür verwandelt wird. Weiter geht die Zersetzung des Sublimats von Seiten des Blattsilbers indessen nicht; denn wenn man Silberblättchen in kochendes Wasser bringt, in welchem sich Calomel schwebend befindet, so verlieren sie dadurch nicht merklich von ihrem Glanze. (*Journ. für pr. Chem.* XX. S. 362 — 366.)

Darstellung des Inulins aus *rad. Taraxaci* und Georginen, von Wittstein.

11 Pfund (à $18\frac{1}{2}$ Unzen) frische, im October gesammelte Löwenzahnwurzel (*Radix Taraxaci*) wurden mit 16 Pfund Wasser 24 Stunden lang in der Wärme, jedoch unter dem Kochpunkte, digerirt. Der Auszug war schmutzig gelblich, klebrig, dicklich, von angenehm bittersalzigem Geschmack und deutlich saurer Reaction. Nachdem derselbe auf 8 Pfund eingedampft war, stellte man ihn bei Seite. Nach mehreren Tagen hatte sich ein bedeutender weisser Satz ausgeschieden; die überstehende braune Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke verdunstet, war nach 24 Stunden ganz erstarrt. Dies Extract setzte beim Verdünnen mit kaltem Wasser gleichfalls noch einen weissen Niederschlag ab, welcher, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, vollkommen weiss wurde. Man sammelte ihn nebst dem zuerst erhaltenen auf einem Filter, nahm ihn, nachdem das meiste anhängende Wasser abgetröpfelt war, von dem Papiere, vertheilte ihn auf einen flachen Porcellanteller und liess ihn in ganz gelinder Wärme austrocknen. — Lässt man den N. auf dem Filtrum trocken werden, so hängt sich das Papier so fest an, dass es durch blosses Abreissen nicht entfernt werden kann, sondern man ist dann genöthigt, jedes einzelne Stückchen der trocknen Masse mit Hülfe eines Messers vom Papiere zu befreien. Diese Vorsicht, den zu trocknenden

Niederschlag, wenn er noch feucht ist, vom Papiere zu nehmen, wurde in noch vielen andern Fällen bewährt gefunden.

Das erhaltene Inulin stellte hellgraue Stücke von hornartigem Ansehen dar, die aber zerrieben ein ganz weisses Pulver gaben. Sein Gewicht betrug $8\frac{1}{2}$ Unzen.

Durch Auskochen der rückständigen Wurzeln, Abdampfen des Decocts u. s. w. bekam man noch $1\frac{3}{4}$ Unze, welches aber nicht so vollständig weiss werden wollte, als das erste; die ganze Ausbeute betrug mithin aus 11 Pfd. frischen Löwenzahnwurzeln $10\frac{1}{4}$ Unzen oder $\frac{1}{16}$, und da 10 Pfd. (204 U.) frische Wurzeln 62 Unzen trockne liefern, so berechnet sich die Ausbeute aus trocknen auf $\frac{1}{6}$.

Da der Verf. um dieselbe Zeit Gelegenheit hatte, Wurzeln von Georginen (*Dahlia purpurea*) zu bekommen, so versuchte er, aus diesen nach der Liebig'schen Methode, durch Zerreiben, Ausbreiten auf ein Haarsieb und Auswaschen des Breies durch Aufgiessen von Wasser, das Inulin zu bereiten, erhielt aber auf diese Weise beinahe gar keins. — 40 Unzen frische Wurzeln wurden nun in Scheiben geschnitten, getrocknet (wodurch sie $35\frac{1}{2}$ Unzen am Gewichte verloren), gröblich zerstossen und mit Wasser ausgekocht. Durch Abrauchen des Decocts zur Extractdicke, Verdünnen mit Wasser und Auswaschen wurden 14 Drachmen weisses Inulin gewonnen. Die frischen Wurzeln enthalten demnach etwa $\frac{1}{22}$ und die getrockneten $\frac{2}{5}$ Inulin. (*B. R. XXI. S.* 362 — 365.)

Bromeis über die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure und Oelsäure.

1) Stearinsäure. Behandelt man 1 Theil rohe Stearinsäure aus Ochsentalg mit 2 — 3 Th. Salpetersäure in der Wärme, so erhitzt sich das Gemenge nach $\frac{1}{2}$ Stunde bedeutend unter Entwicklung von Stickoxyd und einem stechend riechenden Gase, die Stearinsäure wird erst zäher, die Masse schäumt stark, wird dann wieder ruhiger, klar, dünnflüssig und die veränderte Stearinsäure erstarrt dann zu einer talgartigen, bei 35 — 45° schmelzenden Substanz. Diese talgartige Substanz besteht nach dem Auskochen mit W. nur aus Margarinsäure, welche von einem öligen, mit Kali eine rothe Seife gebenden Zersetzungsprodukte der Oelsäure durch Auflösen in warmem Alkohol und mehrmaliges Krystallisirenlassen, Auspressen, Verseifen u. s. w. getrennt wird. Sie ist in jeder Beziehung mit den in den kürzlich mitgetheilten Abhandlungen von Redtenbacher und Varrentrapp beschriebenen identisch, und ihre Bildung beruht, wie schon dort erwähnt, auf einer ein-

fachen Oxydation der Stearinsäure. — Reine Stearinsäure giebt bei halbstündigem Kochen mit reiner Salpetersäure nur reine Margarinsäure.

Setzt man die Behandlung der Stearinsäure mit Salpetersäure mehrere Tage lang fort, so verschwindet endlich die Stearinsäure völlig und man erhält eine klare Lösung, welche Korksäure und Bernsteinsäure enthält. Erstere erhält man ganz rein durch Abdampfen der Flüss. zur Hälfte, Erkaltenlassen, Abspülen der Krystalle mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Sie schmilzt, bei 100° getrocknet, erst bei 120°; die krystallisirte Säure enthält 54,98 C, 8,00 H, 37,02 O, das Silbersalz 26,05 C, 3,36 H, 13,39 O, 57,20 Ag O. Dies entspricht der Formel $C_8 H_{12} O_3 + aq$. Aus den Waschwässern der Korksäure erhält man nun eine leichtlösliche, daher durch Umkrystalliren leicht von Korksäure zu trennende, übrigens auch noch durch Behandlung mit 4 Th. kochendem Aether oder 3 Th. kaltem Alkohol, worin sie fast unlöslich ist, zu reinigende Säure. Dieselbe krystallisirt in weissen Körnern und Tafeln, schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 170—175°, erstarrt strahlig-krystallinisch, ist zu weissen, seidenglänzenden Nadeln sublimirbar; ihr Ammoniaksalz fällt Baryt-, Kalk- und Kupfersalze nicht, aber neutrale Blei-, Zink- und Silbersalze weiss. Die krystall. Säure besteht aus:

C	41,01	42,40	42,58	42,86	4	=	305,74	41,10
H	5,26	5,54	5,37	5,51	6	=	37,44	4,98
O	53,73	52,06	52,05	51,63	4	=	400,00	53,95
	100,00	100,00	100,00	100,00			743,18	100,00

Das Silbersalz aber aus:

C	15,73	4	=	305,74	14,66
H	1,61	4	=	24,96	1,20
O	13,39	3	=	300,00	14,42
Ag O	69,27	1	=	1541,61	69,72
	100,00			2082,31	100,00

Hiernach glaubt der Verf. nicht an der Identität dieser Säure mit der Bernsteinsäure zweifeln zu dürfen.

2) Oelsäure. Laurent hat bekanntlich schon die Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure untersucht und unter der Produkten namentlich Oenanthsäure und Korksäure bemerkt (Centralbl. 1838. S. 280). Der Verf. fand folgendes:

Die Zersetzung der Oelsäure durch Salpeters. ist noch weit stürmischer, als die der Stearinsäure, doch hat die Concentration der Salpetersäure nur hierauf, nicht aber auf den Erfolg des Processes Einfluss. Nach der ersten heftigen Einwirkung wird der Gang des Processes ruhig, die Oelsäure wird immer dünnflüssiger und verschwindet endlich ganz; dabei geht mit der Sal-

petersäure eine sehr stechend riechende Substanz über, welche sich durch Sättigung der überdestillirten und dann neutralisirten Säure mit Chlorcalcium oder Kochsalz nicht abscheidet, aber dann durch Destillation als leichtes, wasserhelles Oel gewonnen werden kann.

Wird der Process zu Anfange unterbrochen, so gesteht die Oelsäure allmälig zu einer halbfesten, mit Krystallschuppen durchzogenen Masse, aus welcher sich bei 60° schmelzende Margarinsäure abscheiden lässt. Diese kann jedoch leicht von der der rohen Oelsäure stets beigemengten Stearinsäure herrühren. Ganz reine Oelsäure, eben so behandelt, gab durch Umkrystallisiren aus Alkohol weder Margarinsäure noch Elaidinsäure, sondern eine weisse, feste, bei 80° schmelzende, bei 70° wieder erstarrende, mit Kali sich roth verseifende und beim Zersetzen der Seife mit Säure nur wenig dickes braunes, bei gewöhnlicher Temp. nicht mehr erstarrendes Oel gebende Säure. — Es muss hier bemerkt werden, dass LAURENT die Elaidinsäure, welche er auf diese Art erhalten haben will, weder analysirt, noch hinsichtlich des Schmelzpunktes geprüft hat. Die Formel der Margarinsäure nach VARRENTRAPP weicht aber von der der Elaidinsäure nach LAURENT nur um 1 Atom C (0,5 p. c.) ab.

Die salpetersaure Lösung der Oelsäure erstarrt nach 12 Stunden bei einigen Graden unter 0 zu einer krystallinischen Masse, die fast ganz aus Korksäure mit Spuren eines in Salpetersäure löslichen Oeles und der folgenden Säure besteht. Man behandelt diese unreine Korksäure wie oben. Beim Umkrystallisiren scheiden sich noch kleine Mengen eines gelblichen, bei etwa 30° erstarrenden, talgartigen, mit blutrother Farbe verseifbaren Fettes aus. — Die so erhaltene Korksäure schmilzt bei 120° und erstarrt zu feinen, verworrenen Nadeln, ist mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes destillirbar. Sie giebt mit neutralem essigs. Blei einen in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag. Ihr Ammoniaksalz fällt Baryt-, Kalk- und Strontiansalze erst nach Alkoholzusatz, Silbersalze, Quecksilber-, Zinn- und Zinksalze aber sogleich weiss, Kupferoxydsalze blaugrün, Eisenoxydsalze braunroth. — Die krystallisirte Säure enthielt im Mittel 56,72 C, 8,44 H u. 34,84 O; sie entwickelte beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd 10,73 p. c. Wasser; ihr Silbersalz enthielt 57,06—58,49 AgO, 26,20—26,07 C, 3,39—3,67 H, 11,08—12,94 O; ihr bei 100° getrocknetes neutrales Bleisalz 57,63 PbO, 25,63 C, 3,28 H, 13,46 O; ihr bei 100° getrocknetes zweifach basisches Bleisalz 80,41 PbO, 11,90 C, 1,48 H, 6,21 O; ihr unkrystallisirbares Natronsalz 29,0 Natron; ihre Aethyloxydverbindung 62,6 C, 9,8 H, 27,6 O. — Alle diese Data stimmen vollkommen mit den frühern Angaben BOUSSINGAULTS und LAURENTS überein, nach denen die Korksäure $= C_8\ H_{12}\ O_3 + aq$ ist.

Aether zog aus dieser Säure einen Theil aus, welcher der ungelöst gebliebenen Korksäure ganz ähnlich war, auch ein Silbersalz mit 56,42 — 57,10 p. c. Silberoxyd lieferte. LAURENTS Azelainsäure scheint daher nicht zu existiren. Ihre procentische Zusammensetzung kommt auch nach LAURENT selbst ganz mit der der Korksäure überein.

Pimelinsäure erhielt der Verf. wie LAURENT aus dem Waschwasser der Korksäure und den salpetersauren Mutterlaugen in weissen, bei 134° schmelzenden Körnern, welche ein federförmiges Sublimat gaben und sich in Wasser leichter lösten, als Korksäure. Das Ammoniaksalz fällte Kalk-, Baryt-, Strontian- und Kupferoxydsalze nicht. Die bei 100° getrocknete S. bestand aus:

C	51,75	7	=	535,04	52,96
H	7,55	12	=	74,87	7,42
O	40,70	4	=	400,00	39,62
	100,00			1009,91	100,00

Ihr Silbersalz enthielt:

C	22,19	7	=	535,04	22,78
H	2,54	10	=	62,39	2,64
O	12,92	3	=	300,00	12,78
AgO	62,25	1	=	1451,61	61,08
	100,00			2349,04	100,00

Diese Resultate stimmen mit LAURENTS Resultaten, dessen Säure aber schon bei 114° schmolz und Kupferoxydsalze fällte.

Adipinsäure wurde ganz nach LAURENTS Vorschrift dargestellt. Sie bildet grössere, weniger harte Körner, als die vorige, schmilzt bei 145°, sublimirt leicht, ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Salpetersäure löslich. Ihr Ammoniaksalz fällt Silbersalze weiss, aber Baryt-, Strontian-, Kalk-, Kupferoxyd- und neutrale Bleisalze nicht. Die bei 100° getrocknete Säure besteht aus:

C	50,25	14	=	1070,09	50,79
H	7,06	22	=	137,27	6,50
O	42,69	9	=	900,00	42,71
	100,00			2107,36	100,00

Ihr Silbersalz aber aus:

C	22,44	22,56	14	=	1070,09	22,38
H	2,63	2,65	18	=	112,31	2,34
O	14,33	14,19	7	=	700,00	14,62
AgO	60,10	60,60	2	=	2803,22	60,66
	100,00	100,00			4785,62	100,00

Das Barytsalz enthält 50,42 p. c. Baryt. — Diese Resultate weichen

von LAURENT ab, welcher jedoch für die freie Säure eine ganz ähnliche procentische Zusammensetzung fand, das Barytsalz aber nicht analysirte und das Silbersalz nicht einmal darstellte. L's Säure schmolz schon bei 130°.

Die Lipinsäure wurde auch vom Verf. in grossen, der Oxalsäure ähnlichen Blättern aus der dicken braunen Mutterlauge der Pimelinsäure erhalten; sie zersetzte sich beim weitern Abdampfen ihrer salpetrigen Lösung und man erhielt dann nur einen unkrystallisirbaren Syrup.

LAURENT hat auch die Bildung von Oenanthsäure bei Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure angenommen. Der Verf. hat über diesen Gegenstand folgende interessante Versuche gemacht:

Behandelt man Stearinsäure, Margarinsäure, Oelsäure oder Leinöl mit Salpetersäure, gleichgültig ob 2 bis 3 Stunden, oder 2 bis 3 Wochen, so zeigt die rückständige fette Säure nach dem Auskochen mit Wasser einen höchst intensiv bittern Geschmack, und in wenig Alkohol gelöst nach längerem Stehen einen sehr angenehmen, aromatischen, dem buttersauren Aethyloxyd entschieden ähnlichen Geruch, welcher von einem eigenthümlichen, in der alkoholischen Auflösung gebildeten und aufgelösten Fettäther herrührt. Durch Destillation der alkoholischen Flüssigkeit und Versetzen des Destillats mit Wasser, erhält man eine sehr geringe Menge dieses sich ausscheidenden Aethers. Seine Bildung wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch in der Retorte einige Tropfen einer unorganischen Säure, am besten Schwefelsäure, zusetzt, wobei sich doch der Rückstand, nach mehrmaligem Abdestilliren mit Alkohol, stets bräunt und zuletzt sogar sich schweflige Säure, Kohlenwasserstoff, Aetherin und gewöhnlicher Aether bildet. Hat man, wie LAURENT, mehr Schwefelsäure bei der Destillation angewendet, so erhält man gleich von Anfang an eine Auflösung dieses Aethers in Schwefeläther, welche allerdings einen dem Oenanthäther nicht ganz unähnlichen Geruch besitzt. Der auf diesen Wegen erhaltene Aether ist nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser, worin er nicht ganz unlöslich ist, und längerem Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium vollkommen farblos, äusserst dünnflüssig und ziemlich flüchtig. Mit Kupferoxyd verbrannt zeigte der auf verschiedene Weise und aus verschiedenen Fetten erhaltene Aether, nur getrocknet wie destillirt, eine durchaus constante Zusammensetzung, welche jedoch mit der in der Oenanthsäure, wie mit der von LAURENT in der Azoleinsäure angegebenen, sich bis jetzt durchaus nicht vereinigen lässt.

Um zu erfahren, ob sich die austrocknende Oelsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure vielleicht anders als die nicht austrocknende verhielt, behandelte man etwa 30 Grm. einer ganz reinen, aus Leinöl von REDTENBACHER dargestellten Oelsäure in der Wärme mit 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure. Die Einwirkung, welche schon nach 10 Minuten eintrat, war, wo möglich

noch viel heftiger als bei der vorigen; die ganze Masse wurde tief roth, dick und zähe wie alter Leinölfirniss, welches doch bei der weitern Einwirkung wieder verschwand; die Oelsäure wurde dünnflüssiger, hatte nach 5 Stunden schon sehr an Volum abgenommen und erstarrte nach 24 Stunden zu einer halbfesten Masse. Durch Auskochen dieser mit Wasser und zweimaliges Auflösen in warmem Alkohol erhielt man eine geringe Menge einer weissen, in ihren äussern Eigenschaften der Margarinsäure ähnlichen Säure, welche verseift und wieder ausgeschieden bei 56° schmolz.

Die salpetersaure Lösung enthielt im Verhältniss ziemlich viel Korksäure, welche, zweimal im Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften der Korksäure zeigte und bei 100° getrocknet genau bei 119° schmolz. Aus der Mutterlauge erhielt man aber nicht, wie bei den übrigen fetten Säuren, Pimelinsäure, Adipinsäure u. s. w., sondern eine grosse Menge fast ganz reiner Oxalsäure, wodurch sich also die austrocknende Oelsäure wesentlich von den andern fetten Säuren unterscheidet. *(Annal. der Pharm. XXXV. S. 86 — 111.)*

Ueber den Wassergehalt der krystallisirten Citronensäure, von Wackenröder.

Es ist bekannt, dass Berzelius, nachdem derselbe das Verwittern der krystallisirten Citronensäure in der Wärme als eine Eigenschaft dieser Säure angegeben hatte, auf eine entgegenstehende Erfahrung L. Gmelin's durch Versuche darthat, dass die Citronensäure mit zwei verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren könne, und zwar in der Art, dass nur die wasserreichere krystallisirte Säure an warmer und trockner Luft verwittere, und dann weniger Wasser enthalte, als diejenige, welche mit einer geringeren Menge von Wasser krystallisire. Dieses Verhältniss lässt sich, wenn man die absolute Citronensäure $= C_{12} H_{10} O_{11}$ setzt, leicht also ausdrücken: die verwitternde krystallisirte Säure ist $= \overline{C} + 5$ aq.; nach dem Verwittern $= \overline{C} +$ aq.; die nicht verwitternde, unveränderliche, krystallisirte Citronensäure ist $= \overline{C} + 4$ aq. Berzelius führt ausdrücklich an, dass die von ihm untersuchte Säure schon bei 50° verwittert sei. Als aber die verwitternde Säure in Wasser von 100° bis zur völligen Sättigung desselben aufgelöst worden, so sei bei langsamem Erkalten der Lösung eine Citronensäure herauskrystallisirt, welche bei 100° kein Wasser verloren habe und bei einer etwas darüber erhöhten Temperatur zu einem farblosen, klaren Liquidum geschmolzen sei, ohne dabei wesentlich von ihrem Wasser zu verlieren. Beim Erkalten sei die geschmolzene Säure zu einem glasartigen Körper erstarrt, und nach ihrer Auflösung in Wasser als unveränderte Citro-

nensäure wieder erschienen. Als aber jene Lösung, aus welcher bei langsamem Erkalten diese unveränderliche Säure (also $\overline{C} + 4$ aq.) angeschossen, der freiwilligen Verdunstung überlassen worden, so seien wieder Krystalle von der verwitternden Art der Citronensäure (also $\overline{C} + 5$ aq.) erhalten worden.

Wenn also hiernach der Unterschied zwischen beiden Arten der krystallisirten Citronensäure blos von der schnellern und langsamern Krystallisation derselben abhängig gedacht werden muss, so ist zu vermuthen, dass die wohlbekannte, wahrscheinlich aus englischen Fabriken herrührende Citronensäure des Handels die letztere, verwitternde Art ist, da man doch höchst wahrscheinlich grössere Mengen von ungelöster Citronensäure nur durch langsames Verdampfen zur Krystallisation bringen konnte.

Dem Verf. ist seit Jahren, namentlich auch bei Apothekenrevisionen, niemals eine äussere Verschiedenheit an der käuflichen Citronensäure aufgefallen.

Um nun zu sehen, ob diese käufliche Citronensäure die verwitternde Art sei, oder die beständige, wurden 0,625 Grm. der blättrigen Stücke, nachdem sie zuvor zerbröckelt und theils über Schwefelsäure, theils an der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur von 30° nur eine Stunde lang, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden, getrocknet worden, in eine unten verschlossene Glasröhre gebracht. An die Röhre wurde dann mittels eines Korks eine enge Glasröhre angefügt, so dass bei Erwärmung der Säure entwickeltes Wasser von Zeit zu Zeit mit Fliesspapier leicht aus der Röhre weggenommen werden konnte. Der kleine Apparat wurde nun 4 Stunden lang im Wasserbade einer Wärme von 60 bis 70° ausgesetzt. Die Säure hatte dann aber nur 3,8 p. c. am Gewicht verloren. Sie erschien etwas zusammengesintert, aber noch von völlig weisser Farbe. Eine erneuerte, 5 Stunden hindurch fortgesetzte Erhitzung, wobei die Temperatur zuletzt bis zu 95° gesteigert wurde, trieb den Gewichtsverlust der Säure bis zu 6,2 p. c. Dieser hätte aber, wenn er 2 At. Aq. gleich kommen sollte, 9,4 p. c. betragen müssen. Daher wurde die Säure aufs Neue in einem Kochsalzbade noch 11 Stunden lang einer Wärme von 102 bis 108° ausgesetzt. Gleichwohl hatte sie nach diesem 20stündigen Erhitzen nur 7,2 p. c. an ihrem ursprünglichen Gewichte verloren. Zwar erschien sie zusammengebacken, aber weder geschmolzen, noch pulvrig, wie eine verwitterte Substanz. Ihre angenommene gelbliche Farbe zeigte jedoch den Anfang der Zersetzung an. Obgleich zu vermuthen war, dass die Säure noch weiter bis zum Schmelzpunkt erhitzt, auch zersetzt werden würde, so wurde sie dennoch in einem Chlorzinkbade einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt. Ehe sie bis zum vollständigen Schmelzen gelangte, entwickelte sich eine ziemliche Menge

von Gas, welches die zähe Masse in grossen Blasen auftrieb. Erst als das Chlorzink eine Temperatur von 155° angenommen hatte, war die Säure vollständig geschmolzen, aber es entwickelten sich gleichzeitig Luftblasen aus derselben. Deshalb erschien auch die Säure, obgleich sie keinen Moment länger, als zum völligen Schmelzen derselben erforderlich war, erhitzt worden, nach dem Erkalten nicht allein als eine ganz harte, nicht krystallinische, bernsteingelbe und durchsichtige, sondern auch als eine sehr blasige Masse, welche in der verschlossenen Röhre unverändert blieb. Eine Ablagerung von Wasser in der Glasröhre wurde bei der Steigerung der Hitze nicht wahrgenommen, aber wohl eine Spur flüchtiger Säure. Ihr Gewichtsverlust war jetzt noch um 2,4 p. c. vermehrt worden, aber dieser gehörte offenbar nur Zersetzungsprodukten an.

Wollte man nun den unter 100° Erwärmung statt gehabten Gewichtsverlust von 7,2 p. c. entwickeltem Krystallwasser der Säure zuschreiben, so würde derselbe nur $1\frac{1}{2}$ At. Aq. entsprechen. Man ersieht schon hieraus, dass das ausgetriebene Wasser nur zufällig anhängendes, hygroskopisches Wasser sein konnte. Diese Ansicht bestätigte sich auch dadurch, dass die zuvor bei niedriger Temperatur sorgfältig ausgetrocknete, gepulverte Säure erst dann eine Spur Feuchtigkeit ausgab, als sie bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Wie begierig aber die Citronensäure Wasser aus der Luft anzieht, namentlich auch aus warmer feuchter Luft, ersieht man leicht beim Aussetzen des Pulvers auf einer Glastafel an die Nachtluft nach einem trocknen Sommertage, beim Anhauchen desselben u. s. w. Gerade dieser Umstand ist es, und nicht etwa ein Verwittern, weshalb die käufliche Citronensäure gewöhnlich matt und opak ist, oder es wird beim Aufbewahren in leicht verschlossenen Gefässen. Die Säure mit anhängendem Wasser schmilzt aber viel leichter und entlässt alsdann das Wasser nur äusserst langsam wieder, selbst bei einer Temperatur, die den Siedpunkt der vorher völlig getrockneten Säure weit übersteigt.

Setzt man daher die käufliche Citronensäure, ohne sie vorher noch besonders getrocknet zu haben, in einer Glasröhre der Hitze des kochenden Wassers aus, so schmilzt sie wohl zuweilen schon bei dieser Temperatur, ohne mehr als eine Spur Wasser auszugeben. Gewöhnlich aber erfordert sie doch eine etwas höhere Temperatur zum Schmelzen. Sie bildet dann eine wasserklare, farblose Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten vollkommen durchsichtig, aber weich. Erst nach mehrern Stunden fängt sie bei einer Temperatur von 16° an zu krystallisiren, und bildet dann eine theils blättrig-krystallinische, glasglänzende, theils fasrige und concentrisch-strahlige, seidenglänzende, krystallinische Masse. Kann sie Feuchtigkeit anziehen, so erscheint auf ihrer Oberfläche auch wohl eine dünne Schicht Flüssigkeit, offenbar nur

Mutterlauge, aus welcher kleine 6seitige Tafeln entstehen. Eine solche an der Luft gelegene Citronensäure kann man nicht allein bis zu 150° erhitzen, wo sie zu kochen beginnt, oder bis zu 160°, wo sie in volles Kochen kommt, sondern man kann sie auch bei 170° eine Weile in lebhaftem Kochen erhalten, ohne dass sie sich im mindesten zersetzt und färbt. Nach dem Erkalten ist sie durchsichtig und klar, und stets weich und zähe. Erst bei fortgesetztem Kochen verliert sie allmälig das hartnäckig anhängende W. gänzlich, wird alsdann citronengelb und entwickelt nun erst, namentlich bei 180 bis 190°, mit Heftigkeit Kohlenoxydgas mit Kohlensäure. Zugleich wird ein saures Destillat erzeugt, worin sich Brenzaconitsäure befindet, so wie auch bisweilen ein nadelförmiges Sublimat (Citraconsäure?) in geringer Menge. Hat man die Citronensäure so lange bei einer Temperatur von 170 bis 190° kochen lassen, bis sie pomeranzengelb bis braungelb geworden ist, so bleibt sie beim Erkalten völlig klar, durchsichtig und zähe. Lässt man aber die Röhre, worin sie sich befindet, geöffnet einige Tage an der Luft liegen, so zieht sie Wasser an, und auf ihrer Oberfläche entstehen nadelförmige Krystalle, die Aconitsäure sein dürften.

Da also eine geringe Menge hygroskopischen Wassers schon einen merklichen Unterschied in der Schmelzbarkeit der Citronensäure hervorzubringen vermag, so wäre auch möglich, dass der geschmolzene harte Rückstand der vorher völlig getrockneten Säure und der weiche der bis zum Gelbwerden erhitzten luftfeuchten Citronensäure bei der weiter fortgesetzten zerstörenden Destillation etwas abweichende Produkte lieferten. Ein merklicher Unterschied findet übrigens auch statt bei der Erhitzung der luftfeuchten und völlig trocknen Säure im Platinlöffel. Die erstere schmilzt sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und lässt sich eine Weile kochen, ohne sich zu färben. Nach dem Erkalten ist sie klar, durchsichtig, zähe und weich. Die trockne Säure aber schmilzt nicht so leicht und färbt sich dann zugleich schwach gelblich. Nach dem Erkalten ist sie ziemlich hart und spröde, und etwas blasig von der Entwicklung von Kohlenoxydgas während des Schmelzens. Bei rascher Erhitzung kocht die luftfeuchte Säure mit stärkerem Umherspritzen, als die ganz trockne, und die stechend sauren, weissen Dämpfe der ersteren verbrennen nach der Anzündung auch nicht so rasch, als die der letzteren.

Nun war zunächst zu untersuchen, ob nicht aus dieser Citronensäure die verwitternde Art herzustellen sei, gleich wie Berzelius aus der von ihm untersuchten verwitterten Citronensäure die beständige Säure hervorbringen konnte. Es war aber vorauszusehen, dass diese Citronensäure eine in der Wärme gesättigte wässrige Lösung geben würde, aus welcher sich beim Erkalten nur schwierig Krystalle absetzen würden. Wirklich entstand auch,

als in kochendes Wasser mehr als das Doppelte an Säure eingetragen und die Flüssigkeit beständig im Kochen gehalten wurde, nur eine farblose syrupsdicke Flüssigkeit, in welcher sich auch bei langem Stehen in verschlossenem Gefässe keine Krystalle bildeten. Weil aber bei diesem Verfahren der Siedpunkt der Lösung weit über 100° steigen musste, von BERZELIUS aber besonders dieser Wärmegrad genannt wird, so wurde die Sättigung des W. mit Citronensäure nur mit Hülfe der Wärme des Wasserbades vorgenommen. Als von der successive eingetragenen zerbröckelten Säure nichts mehr aufgelöst wurde, erschien die Flüssigkeit ebenfalls dickflüssig, aber es schieden sich aus ihr ebensowenig Krystalle beim Erkalten und längerem Stehen ab. Beide Lösungen lieferten indessen grosse, wasserklare, glänzende Krystalle, wenn sie in einem offenen Cylinderglase mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 16 bis 30° an die Luft oder über Chlorcalcium unter den Recipienten der Luftpumpe hingestellt wurden. Als aber in der abgegossenen Mutterlauge ein Theil der auskrystallisirten Säure bei 100° wieder aufgelöst und die Lösung in einem verschlossenen Glase hingestellt wurde, entstanden jedoch auch nunmehr Krystalle, welche aber mit den langsam und bei Verdunstung erzeugten, sowohl in der Krystallform, als auch in ihrem Verhalten in der Wärme vollkommen übereinstimmten.

Die bei langsamer Verdunstung entstehenden, sehr regelmässig ausgebildeten Krystalle der Citronensäure zeigten sich von ganz ähnlicher Gestalt, als welche BROOKE von der Citronensäure angegeben hat. Ein gerades rhombisches Prisma ist die Grundform derselben. Die Krystalle sind theils die Grundgestalt mit Abstumpfung der spitzen Ecken bis zur Zuschärfung des Prisma, theils und gewöhnlich aber wegen hinzugetretener Abstumpfung der beiden stumpfen Ecken, mit einer mehr und weniger vollständigen vierflächigen Zuspitzung, mit welcher letzteren eine Abstumpfung der Seitenkanten verbunden ist, woraus irreguläre achtseitige Prismen entstehen. Bei gestörter Krystallisation, namentlich wenn die Krystalle mit wenig Wasser geschmolzen worden, oder wenn ihre wässrige Lösung auf einer Fläche eintrocknet, bildet die Säure eine krystallinisch-blättrige oder auch strahlige Masse. Die Krystalle selbst sind meistens wasserklar, glasglänzend und von stark lichtbrechender Kraft. An der Luft werden sie abwechselnd feucht und trocken, wodurch sie, gleich der im Handel vorkommenden Säure, allmälig ihren Glanz verlieren und matt werden. Legt man die Krystalle zur Entfernung der Mutterlauge auf Fliesspapier und dann über Chlorcalcium unter den Recipienten der Luftpumpe, so bleiben sie, selbst wenn die Temp. bis auf 30 und 40° erhöht wird, stets unverändert klar und durchsichtig. Sie sind nach dem völligen Austrocknen sehr hart und spröde, und geben beim Zerreiben ein schneeweisses Pulver. Dieses aber zieht aus der Luft

begierig Wasser an und kann in dünnen Lagen sehr bald völlig zerfliessen.

Die Evidenz dieser Versuche ist zu schlagend, um nicht anzuerkennen, dass die käufliche Citronensäure nur ein und dieselbe Menge von Wasser beibehalte, auch wenn sie aus ihrer wässrigen Auflösung erst im Laufe mehrerer Tage in Folge verdunsteten Wassers krystallisirt. Nun kam es aber darauf an, zu untersuchen, ob sie wirklich die Citronensäure mit 4 At. Aq. sei, da sie die mit 5 At. Aq. nicht sein konnte. Obwohl die herrschende Ansicht in dieser Hinsicht keinen Zweifel zulässt, so erschien doch eine neue Analyse der krystallisirten Citronensäure nunmehr nothwendig.

Es wurden dazu die Krystalle angewendet, welche sich aus der conc. wässrigen Lösung der käuflichen Citronensäure an warmer Luft im Verlauf mehrerer Tage abgesetzt oder zum Theil schwebend darin erzeugt hatten. Nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet, dann zerrieben und das Pulver abermals über Chlorcalcium bei höchstens 16° getrocknet worden, wurde dasselbe mit Kupferoxyd gemengt. Dabei war jedoch, weil schon eine andauernde geringe Wärme eine partielle Zersetzung der Citronensäure bewirken kann, die Anwendung der Wärme gänzlich zu vermeiden. Daher wurde das frisch geglühte Kupferoxyd noch sehr heiss in ein verschliessbares Glas geschüttet und der völligen Erkaltung überlassen. Dann wurde es portionenweise in die Verbrennungsröhre eingefüllt, das trockne Krystallpulver aufgeschüttet und die innige Mengung mit einem gewundenen Kupferdrahte sehr leicht und vollständig bewirkt. Dass dabei alle Feuchtigkeit vollkommen abgehalten worden, ergab sich aus der gänzlichen Abwesenheit eines Thaues in der Chlorcalciumröhre und in dem vordern Theile der Verbrennungsröhre bei der beginnenden Erhitzung der letzteren. Die Verbrennung geschah übrigens nach der von Liebig befolgten Methode so langsam, dass anderthalb Stunden Zeit dazu gebraucht wurden.

C	37,965	12	= 91,7220	37,948
H	4,213	16	= 9,9836	4,130
O	57,822	14	= 140,0000	57,922
	100,000		241,7056	100.000

Die überraschend genaue Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate, die kaum zufällig sein möchte, beweist unumstösslich, dass die analysirte Citronensäure das Hydrat mit 3 At. Aq. ist, welches durch die Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 3\ H_2\ O$ repräsentirt wird.

Gleichwie also die beiden bisher angenommenen Arten der Citronensäure mit 4 und 5 At. Aq. entweder gar nicht existiren, oder doch mindestens aus der gewöhnlichen Säure unter bekannten Bedingungen niemals entstehen, eben so wenig kann die krystallisirte Citronensäure bestehen mit

weniger als 3 At. Aq. Denn nicht allein bei der Temp. von 150°, bei welcher sie anfängt zu schmelzen, sondern auch bei lange dauernder Einwirkung einer geringern Wärme beginnt ihre Zersetzung in Aconitsäure, Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Ab diese Zetsetzung nur bedingt werde durch Abscheidung des Hydratwassers, oder ob die Bestandtheile des Wassers dabei thätig sind, scheint, ungeachtet der grössern Wahrscheinlichkeit des erstern Falles, einer nähern Prüfung nicht unwerth. Jedenfalls geht die Umwandlung der Citronensäure in Aconitsäure stufenweise vor sich, bei Abwesenheit jeder kleinen Menge von hygroskopischem Wasser schon bei 150°, bei Anwesenheit desselben erst in höherer Temp. Dieses beweist auch die Untersuchung von CRASSO, nach dessen gewiss richtiger Meinung die Zersetzung der Citronensäure mit der Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd beginnt. Diese aber nimmt, wie man jetzt sieht, schon mit dem Schmelzen der krystallisirten Säure ihren Anfang. Die wässrige Flüss., welche CRASSO zu Anfang der trocknen Destillation erhielt und für Krystallwasser ansah, kann man jetzt nur noch für hygroskopisches Wasser halten. Ebenso ist die Citronensäure, welche CRASSO aus der bis zum Abnehmen der weissen Nebel erhitzten rückständigen Säure durch Auflösen und Krystallisiren erhielt und mittels einer Analyse als $3\ Aq + \overline{C}$ erkannte, nun nicht mehr als die bei 100° getrocknete Säure anzusehen, sondern überhaupt als die unverändert gebliebene gewöhnliche krystallisirte Citronensäure. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 266 — 279.)*

Kleinere Mittheilungen.

Auflöslichkeit der Citronensäure in Aether. WACKENRODER fand, den Angaben von ROBIQUET und CRASSO entgegen, dass rectificirter Aether sowohl luftfeuchte, als ganz trockne, als geschmolzene Citronensäure reichlich und leicht auflöste, dass sich die Lösungen auch in verschlossenen Gefässen nicht trübten und beim Abdampfen einen Syrup gaben, der trocknes Lackmuspapier nur schwach röthete, beim Stehen an der Luft aber allmälig in den krystallisirten Zustand überging. *(Arch. d. Pharm. XXIII. S. 272.)*

Zinnsaures Kupferoxydhydrat. Wenn man nach LEYKAUF Zinnsalz in ätzendem Kali löst, so erhält man bei Zusatz von neutralem salpetersauren Kupfer bis zur vollkommenen Fällung einen grüngelben Niederschlag, welcher unter Abhaltung der Luft ganz gelb und endlich roth wird. An der Luft jedoch zersetzt sich dieses gebildete zinnsaure Kupferoxydul und liefert Kupferoxydhydrat und Zinnoxydhydrat. Glüht man den Niederschlag unter Abhaltung der Luft, so erhält man Kupferoxydul und sogar metallisches Kupfer, wenn Zinnoxydul im Ueberschuss vorhanden war. Eine Mischung von Zinnsalz, Kupfervitriol und wasserfreier Soda in dem Verhältniss von 2 : 1 : 3 giebt sogar metallisches Kupfer. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S. 125.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 1½ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Preis-Herabsetzung.

Um den vielen, mit dem vierten Bande der **„Notizen aus dem Gebiete der praktischen Pharmacie,** von **Dr. A. R. L. Voget“** eingetretenen Abonnenten eine Erleichterung zur Complettirung des Werkes, resp. zur Anschaffung der drei ersteren Bände zu geben, habe ich mich entschlossen, letztere, welche im Ladenpreise 4 Thlr. kosten, von heute an, auf unbestimmte Zeit zu 2 Thlr. zu erlassen, und ist jede Buchhandlung im Stande, geneigte Bestellungen zu obigem Preise anzunehmen.

Crefeld, den 15. September 1840.

C. M. Schüller.

Preisherabsetzung.

Von *J. M. Gebhardt* in *Grimma* ist durch alle Buchhandlungen vom 1sten Januar 1841 bis zum 1sten Juli 1841 zu beziehen:

Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst.

2 Thle. gr. 8°. 8te Aufl.

statt zu 3 Thlr. 12 Gr. . . . 2 Thlr. = 3 Fl. C. M.

Für Pharmaceuten.

Wenn das pharmaceutische Institut zu Berlin in wissenschaftlicher Beziehung noch immer allen billigen Anforderungen entsprach — die Zahl der Mitglieder betrug im vergangenen Jahre neun und zwanzig — so blieb doch in anderer Hinsicht noch Manches zu vervollkommnen. Nachdem ich mein Augenmerk auch hierauf gerichtet, es namentlich dahin gebracht habe, dass von jetzt an Jeder ein Zimmer allein bewohnt, wird es in Zukunft auch Jedem anheim gestellt sein, ob er für seine Beköstigung selbst sorgen, oder, wie es bisher ausschliesslich der Fall gewesen, mir diese mit überlassen will. Indem ich mir schmeichle, dass die Anstalt durch diese Einrichtungen sich noch mehr empfehlen werde, mache ich Pharmaceuten, die sich ihrer Studien und event. Prüfungen wegen nach Berlin begeben wollen, von Neuem auf das pharmaceutische Institut mit dem Bemerken aufmerksam, dass ich gern bereit bin, die nach den erwähnten Verhältnissen modificirten, überaus billigen Bedingungen auf portofreie Briefe mitzutheilen.

Professor Dr. Lindes.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



3. October 1840. №. 40.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe, von Saemann. — Thomson über Droguenverfälschungen in London. — Berechnung des Grades, in dem man eine zu conc. Flüssigkeit verdünnen muss, um ihr ein bestimmtes spec. Gewicht zu ertheilen, nach Krug. — Dumas Abhandlung über die Typen. **Kl. Mitth.** Asparagin unter hohem Drucke. — Darstellung der Jodstärke.

Ueber das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe, von Saemann.

Zwei Versuche mit älterem und mit ganz frisch bereitetem *Ungt. rosat.* zeigten, dass beide gleich gelb wurden. Um zu finden, welches der die Färbung vermittelnde Bestandtheil sei, wurden zwei Versuche mit ganz frischem und mit sehr altem Fett gemacht, beide blieben weiss. Eine Probe von jedem, mit etwas weissem Wachs gemischt, wurde sogleich gelb. Das Wachs war also hier offenbar die Ursache des Gelbwerdens und daher wurde vorzugsweise mit diesem operirt. Eine aus gelbem Wachs und Fett bereitete Salbe veränderte sich auf Zusatz von Kali hydroiod. durchaus nicht. Daraus folgte, dass das Wachs erst beim Bleichen die Eigenschaft, sich mit diesem Salze zu färben, angenommen hatte.

Der Verf. gerieth daher auf die Vermuthung, dass Kupfer, welches von Wachs und Oelen so rapid angegriffen wird, hier eine Rolle spielen könne. Es wurde deshalb in Ermangelung passender Gefässe zum Verpuffen mit Salpeter eine Probe des Wachses mit chlorsaurem Kali verbrannt. Die Auflösung des entstandenen Chlorkaliums zeigte keine Reaction, während der Rückstand, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, eine gelbe Auflösung gab, worin Aetzammoniak einen weissen Niederschlag hervorbrachte, welcher durch Schwefelwasserstoff schwarz wurde und dann in Salpetersäure noch leicht löslich war. Ein anderer Theil der salzsauren Lösung wurde mit Jodkalium versetzt, wodurch sogleich eine dunkelgelbe Färbung entstand, welche beim Verdampfen sich theilweise wieder verlor (Jod). Sie liess ein röthliches Salz im Rückstande, welches, in Wasser gelöst, mit Aetzammoniak braun-

rothe Flocken gab, welche, von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Gallusinfusion und Aetzammoniak die das Eisenoxyd charakterisirende dunkelviolette Färbung gaben.

Nachdem so die Gegenwart des Eisens bewiesen war, wurde als Gegenversuch mit eben aus einem Bienenstock geschnittenen, recht weissen reinen Wachszellen nach Vorschrift der Pharmokopöe ein *Ungt. rosat.* gemacht, eben so mit demselben Wachs, nachdem es zuvor in einem eisernen Gefässe einige Zeit flüssig erhalten worden war. Beide wurden mit gleichen Quantitäten Jodkalium gemischt, und während erstere ganz weiss blieb, hatte sich letztere nach wenigen Stunden ganz brandgelb gefärbt. Eben so wurde das Fett, welches vorher eine ganz weisse Salbe gegeben hatte, mit Eisen behandelt, und auch hier zeigte sich eine gelbe Färbung, nur durch mindere Intensität von der vorigen verschieden.

Durch eine Aeusserung von Hornemann (Centralbl. 1838. S. 719) aufmerksam gemacht, versuchte der Verf., nachdem obige Versuche mit käuflichem Jodkalium angestellt waren, auch dieses Salz in reinem Zustande (durch Sättigung von kohlens. Kali mit Jodwasserstoffsäure, Abdampfen und Glühen erhalten, die Jodwasserstoffsäure aus Jod mit Schwefelwasserstoff bereitet), wobei sich dieselbe Färbung wie bei dem gewöhnlichen zeigte. Endlich wurde noch versucht, das Wachs durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure vom Eisengehalt zu befreien. Mehrstündiges Kochen desselben mit Wasser und Säure führte jedoch zu keinem, nur einigermassen günstigen Resultat, eben so wenig konnte das in Alkohol gelöste Cerin mit Säure gereinigt werden, während das unlösliche Myricin sich mit Jodkalium durchaus nicht färbte.

Man hat daher, um eine völlig weisse Jodkaliumsalbe zu erhalten, nur nöthig, das dazu anzuwendende Fett sorgfältig vor eisernen Geräthschaften bei der Bearbeitung zu hüten, sich des Gebrauchs des Wachses am liebsten ganz zu entschlagen und statt dessen zweckmässiger eines unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie das Fett, gewonnenen Talgs zu bedienen, da man wohl selten Gelegenheit haben düfte, sich das Wachs in der nöthigen Reinheit verschaffen zu können. *(Jahrb. der Pharm. XLIII. S. 424 — 429.)*

Thomson über Droguenverfälschungen in London.

Obgleich London der Ort ist, wo man, wenn man sich an die geeigneten Orte wendet, die vorzüglichsten Droguen haben kann, so wird doch vielleicht nirgends, besonders von Seiten der Anstalten, welche die Droguen pulverisiren, die Droguenverfälschung so weit getrieben, wie aus folgenden,

einem Berichte des Verf. an das britische Unterhaus entnommenen Angaben erhellt:

Wurzeln können so leicht nicht verfälscht werden; es ist indessen eines Falls Erwähnung geschehen, wo Jalappenwurzel verfälscht wurde, indem Stücke einer schlechtern Sorte mittels Kleister zusammengefügt und mit einer Tinktur von Jalappe getränkt wurden, um ihnen den Geruch der Pflanze zu ertheilen. Opium enthält öfters Stücke von eingekneteten Eisen; Calomel besteht manchmal fast ganz aus schwefelsaurem Baryt; bisweilen wird weisses Quecksilberpräcipitat als Calomel verkauft. Die auffallendste Verfälschung ist aber die des Scammoniums; der von den Droguisten dafür angesetzte Preis ist so gering, dass ausländische Kaufleute es unmöglich zu diesem Preise liefern können. Die als Verfälschungsmittel dienende Substanz ist im Allgemeinen Kreide. Der wirksame Bestandtheil dieses Scammoniums wechselt oft zwischen $8\frac{1}{2}$ bis $81\frac{1}{4}$ p. c. Von Gummi-Gutt kommt eine Sorte vor, welche ein Kunstprodukt ist. Schwefelmilch, wie sie im Handel vorkommt, enthält die Hälfte ihres Gewichtes Gyps. Gewisse, in Pulverform vorkommende, vegetabilische Substanzen, werden von dem Droguenpulverer mit einer gewissen Menge fremdartiger Materie, scheinbar in der Absicht, die Mühle zu reinigen, gewöhnlich bis zu 14 p. c. gemengt; hierher gehören: Aloë, arabisches Gummi, spanischer Pfeffer, Cubeben, Euphorbium, Guajacum und Storax. Chinarinde wird von dem Droguenpulverer öfters aus Kohle, venetianischem Roth, Carthagenarinde, *Lignum vitae* und Atlasholz fabricirt; dieses Gemenge wurde vor etwa 40 Jahren von der Apothekercompagnie verkauft und auch, als Chinarinde, an die Armee abgeliefert. Eine hierher gehörende Thatsache ist folgende: Ein Droguist schickte dem Droguenpulverer 20 Kisten reiner, ächter Rinde; letzterer brachte 18 Kisten davon für sich selbst auf die Seite, pulverisirte die beiden andern Kisten und mischte 18 Kisten voll fremdartiger Materie zu, die 18 Kisten ächter Rinde verkaufte er für seinen eigenen Vortheil. Galmey oder kohlensaures Zinkoxyd enthält, wie er im Handel vorkommt, sehr wenig Zink, sondern besteht hauptsächlich aus Schwerspath, der mit etwas Eisen roth gefärbt ist. Ingwer wird mit 50 p. c. spanischen Pfeffer, Atlasholz, Sägespänen und Mehl verfälscht; der als Ingwer verkaufte Artikel enthält aber öfters nicht mehr als 30 p. c. wahren Ingwer. Gepulverte Jalappenwurzel wird, auf den Centner, mit 28 Pfund Gerstenmehl und auch mit Pulver von *Lignum vitae* verfälscht; gewöhnlich werden 84 Pfund Jalappenwurzel überschickt, um daraus einen Centner (112 Pfd.) zu machen. Süssholzpulver wird meistens nach folgender Vorschrift verfertigt und als Pferdepulver gegeben: $\frac{1}{2}$ Centner gemeiner Zucker, $1\frac{1}{2}$ Centner Gerstenmehl und 7 Pfd. Curcumapulver. Gummilack und Plumbago werden mit Kohle versetzt. Opium wird

mit dem Extrakt von Sennesblättern verfälscht, um es gelinder wirkend zu machen, bisweilen enthält es von 30 bis 60 p. c. Wasser. Rhabarber wird von dem Droguenpulverer oft aus 14 Pfd. Mehl, 8 Unzen Curcuma und 98 Pfd. Rhabarber zusammengesetzt; dieses Gemenge wird noch als ein sehr guter Artikel betrachtet; bisweilen enthält es aber nicht mehr als die Hälfte seines Gewichtes an Rhabarber. Höllenstein wird mit einer beträchtlichen Menge von salpetersaurem Bleioxyd verfälscht. Die Tinkturen werden mit Wasser verdünnt.

Diejenigen Droguen, welche dem Droguenpulverer überschickt werden, sind immer von einer schlechteren Qualität. Das Verfahren, nach welchem die Droguen zu Pulver verwandelt werden, besteht im Trocknen der Substanz und Mahlen in einer Mühle, die mit einer Mehlmühle Aehnlichkeit hat. Der Verlust an Pulver während dieser Operation variirt in jedem besondern Fall; man kann ihn aber auf 6 bis 12 p. c. schätzen, und gegenwärtig schicken alle Droguenpulverer in London, einen einzigen ausgenommen, ihre Pulver mit einem constanten Verlust von 4 p. c. zurück. Jalappenwurzel verliert ungefähr 8 p. c., so dass, da durchschnittlich 84 Pfd. Wurzel zu einem Centner genommen werden, die Verfälschung 36 Pfd. oder nahe ein Drittel betragen würde. Zu weiterer Beleuchtung mag hier noch erwähnt werden, dass einem Droguisten kürzlich Jalappenwurzel zu demselben Preise angeboten wurde, um welchen man sie von dem Agenten eines Droguenpulverers im Lagerhause kaufen kann. Hier muss die Verfälschung wenigstens dem darauf lastenden Zoll gleichgekommen sein. *(Annal. der Pharm. XXXIII. S. 365 — 372.)*

Berechnung des Grades, in dem man eine zu concentrirte Flüssigkeit verdünnen muss, um ihr ein bestimmtes spec. Gewicht zu ertheilen, nach G. Krug.

In jedem Lehrbuch der Physik findet man, dass das spec. Gew. eines Körpers gleich dem Quotienten ist, welchen man erhält, wenn man das absolute Gewicht dieses Körpers durch sein Volum (den Raum, welchen er einnimmt) dividirt.

Diese Thatsache drückt man kurz durch die Formel $s = \frac{p}{v}$ aus, worin s das spec. Gewicht, p das absolute Gewicht und v das Volum oder den Rauminhalt desselben Körpers bedeuten.

Es ist klar, dass das verlangte spec. Gewicht gleich dem Quotienten sein muss, welchen man ~~erhält, wenn man die Summe~~ der absoluten Gewichte

der zu concentrirten Lösung und des hinzuzufügenden Wassers durch das Volum dividirt, welches die Mischung von beiden einnimmt. Findet nun bei einer Mischung zweier Flüssigkeiten weiter keine Verdichtung statt, so ist das Volum, welches das Gemisch einnimmt, gleich der Summe der Volume seiner Bestandtheile vor der Mischung.

Nehmen wir also an, wir hätten G Gewichtstheile einer Flüssigkeit A, deren spec. Gewicht $= S$ wäre, und wir sollten so viel Gewichtstheile einer zweiten Flüssigkeit B, deren spec. Gewicht $= s$ sei, mit jener mischen, dass das spec. Gew. der Mischung $= f$ würde.

Dann nenne man das noch unbekannte absolute Gewicht der Flüssigkeit B, welches man zu dem angegebenen Zweck mit der Flüssigkeit A vermengen soll, x. Hiernach muss offenbar das absolute Gewicht der ganzen Mischung $= G + x$ sein.

Ferner muss (da, wie schon früher erwähnt wurde, $v = \frac{p}{s}$ ist) das Volum, welches G Gewichtstheile der Flüssigkeit A einnehmen, gleich $\frac{G}{S}$ und das, welches x Gewichtstheile der Flüss. B einnehmen $= \frac{x}{s}$ sein.

Hiernach ist nun das Volum, welches die Mischung von beiden (wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass keine Verdichtung dabei statt finde) einnimmt, $= \frac{G}{S} + \frac{x}{s} = \frac{Gs + xS}{Ss}$.

Substituiren wir nun in die Formel $s = \frac{p}{s}$ für s den Werth f, für p den Werth $G + x$ und für v den Werth $\frac{Gs + xS}{Ss}$, so erhalten wir die Gleichung $f = (G + x) : \left(\frac{Gs + xS}{Ss}\right) = \frac{GSs + xSs}{Gs + xS}$ woraus wir den gesuchten Werth von x finden können. Denn es ist hiernach:

$$fGs + fxS = GSs + xSs$$
$$fxS - sxS = SGs - fGs$$
$$x\,(fS - sS) = Gs\,(S - f)$$
$$x = \frac{Gs\,(S - f)}{S\,(f - s)}$$

Vermittels dieser Formel kann man nun alle hierher gehörigen Aufgaben lösen, wenn man nur für die Buchstaben die entsprechenden Zahlenwerthe substituirt. (*Arch. der Pharm.* XXIII. *S.* 261—265.)

Dumas Abhandlungen über die Typen.

Der Verf. hat in den *Annal. de Ch. et de Phys.* drei Abhandlungen veröffentlicht, welche seine Ansicht von den Typen in der organischen Chemie, welche bereits im Centralbl. 1840. S. 185 kurz entwickelt worden ist, auf experimentalem Wege beweisen sollen.

Die erste Abhandlung hat zum Gegenstande die bereits im Centralbl. 1839. S. 595 beschriebene Chloressigsäure und fügt dem früher Gegebenen nichts Neues hinzu, als das Folgende:

Wirkung der Alkalien auf die Chloressigsäure und Essigsäure. Kocht man Chloressigsäure mit einem Ueberschusse von Ammoniak, so erhält man Chloroform und kohlensaures Ammoniak, aber keinen Rückstand. Es ist aber $C_4 Cl_6 H_2 O_4 = 2 CO_2 + C_4 Cl_6 H_2$. Nur bei einem gewissen Ueberschusse von Ammoniak erfolgt die Zersetzung vollständig. — Wendet man statt des Ammoniaks Aetzkali an, und erwärmt, so kocht bei einem gewissen Zeitpunkte die Flüssigkeit von selbst fort. Es entwickelt sich auch Chloroform, aber weniger, als beim Ammoniak. Concentrirt man die Flüssigkeit, so erhält man, in Folge der Zersetzung des Chloroforms durch das Alkali, Krystalle von Chlorkalium, und die von diesen getrennte Lösung enthält ameisens. Kali (reducirt Silbersalze). Ausserdem bildet sich kohlens. Kali. — Wird Chloressigsäure mit Baryt gekocht, so fällt kohlens. Baryt nieder, während sich Kohlensäure entwickelt. Auch das Chloral, welches sich zum Aldehyd verhält, wie Chloressigs. zur Essigsäure, giebt bei Zersetzung durch Alkalien Chloroform. Um nun zu beweisen, dass Essigsäure und Chloressigsäure demselben chemischen Typus angehören, muss gezeigt werden, dass die Essigsäure durch Einwirkung der Alkalien in den dem Chloroform entsprechenden Kohlenwasserstoff $C_2 H_8$ und Kohlensäure $2 CO_2$ zerfällt. In der That, wenn man 10 Grm. kryst. essigsaures Natron mit 30—40 Gr. Aetzbaryt mengt und das Gemenge in einer Retorte sehr langsam erwärmt, so erhält man einen rein weissen Rückstand von kohlens. Baryt, und ein Gas, welches nach drei eudiometrischen Analysen aus 31 C und 62 H dem Volumen nach, d. h. aus einem Vol. C und 2 Vol. H besteht, also Sumpfgas ist. Eben so gut erhält man diese Resultate, wenn man 40 Th. kryst. essigs. Natron mit 40 Th. Kali und 60 Th. Aetzkalkpulver erhitzt. Schon Persoz kannte diese Zersetzung der Essigsäure, hielt aber das Sumpfgas und die eine Hälfte der Kohlensäure für secundäre Produkte der Zersetzung von ursprünglich gebildetem Aceton ($C_3 H_6 O$). Wendet man letztere Ansicht auf die Chloressigsäure an, so würde hier erst ein Körper $C_3 Cl_6 O$ entstehen müssen. Durch Behandlung von Aceton mit Chlor konnten Kane und der Verfasser den Körper

C_3 Cl_8 O nicht erhalten, wohl aber gelangten sie zu der Verbindung C_3 H_2 Cl_4 O.

Wirkung des Chlors auf Sumpfgas. Ist das Sumpfgas dem Chloroform äquivalent, so muss es durch Einwirkung des Chlors nach dem Substitutionsgesetze allmälig Chlormethyl C_2 H_6 Cl_2, eine Verbindung C_2 H_4 Cl_4, Chloroform C_2 H_2 Cl_6 und den Chlorkohlenstoff C_2 Cl_8 liefern. — Man kann dasselbe mit Chlor in allen Verhältnissen mengen, ohne dass beide Gase unmittelbar auf einander wirken. 1 Vol. Sumpfgas und 3 Vol. Chlor explodiren im Lichte äusserst heftig. Mengt man das Sumpfgas vorher mit seinem gleichen Vol. Kohlensäure, so kann man das Chlorgas ruhig damit mengen. Das Produkt der langsamen Reaction ist ein öliger Chlorkohlenstoff C_2 Cl_8. Die Analysen gaben nämlich:

C	7,5	8,1	8,2	2 =	153,04	8,0
H	0,1	0,2	0,2			
Cl	92,4	91,7	91,6	8 =	1770,56	92,0
	100,0	100,0	100,0		1933,60	100,0

Durch Rectification liess sich derselbe noch von anhängenden Chloroformspuren trennen. Das Chloroform war, besonders wenn man mit grössern Quantitäten arbeitete, am Geruch deutlich zu erkennen. Aber weder durch Chlorgas, noch durch Antimon- oder Phosphorchlorid gelang es, Chlormethyl aus Sumpfgas zu erzeugen. — Das Sumpfgas ist für die Reihe der Essigsäure ganz dasselbe, was das Benzin für die Reihe der Benzoësäure. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Janv.* 1838. *p.* 89 — 100.)

Die zweite Abhandlung, an welcher, was den experimentalen Theil anlangt, J. S. Stas wesentlichen Antheil hat, umfasst:

Die Einwirkung des Aetzkalis auf Alkohol und verwandte Körper. Als allgemeines Resultat geht daraus hervor, dass alle alkoholartige Körper durch Einwirkung von Kalihydrat eine Säure liefern, die als Oxyd eines wasserstoffärmeren Radikals betrachtet werden kann. Bis jetzt ist es jedoch noch nicht gelungen, eine organische Säure in den ihr entsprechenden Alkohol zurückzubilden.

Wirkung des Kalihydrats auf Alkohol. Bekanntlich kann man sich die Entstehung der Essigsäure aus Alkohol so denken, dass letzterer 4 H verliert und dafür 2 O durch Substitution aufnimmt. Der Verf. zählt daher beide zu demselben Typus. Der Alkohol müsste demnach als zerlegbar gedacht werden in Sumpfgas und in das der Kohlensäure entsprechende Formylaldehyd C_2 H_4 O_2. Die Gruppe C_2 H_4 O_2 ist es, welche bei der Oxydation des Alkohols unter dem Einflusse der Alkalien H_4 verliert, O_2 aufnimmt und dadurch zu C_2 O_4 wird. Der Versuch hat wohl die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Alkalien nachgewiesen,

aber er hat die Zerlegung desselben in Sumpfgas und Formylaldehyd noch nicht bewirken können. — In allen folgenden Versuchen haben sich die Verf. stets, um das Aetzkali weniger schmelzbar und daher für die Glasgefässe unschädlicher zu machen, eines Gemenges von gleichen Theilen geglühtem Kalihydrat und gepulvertem Aetzkalk bedient, welches sie *chaux potassée* nennen. Alkohol wird von einem solchen Gemenge rasch unter Erhitzung eingesogen; entfernt man durch mässige Wärme den Alkoholüberschuss und erhitzt dann bei abgeschlossenem Luftzutritt, so entwickelt sich viel Gas, ohne dass die Masse schmilzt oder schwarz wird. Das Gas bestand in vier Versuchen stets aus Wasserstoffgas mit kleinen Mengen von Kohlenwasserstoff und Spuren von Kohlenoxyd. Der Rückstand ist leicht als essigsaures Salz zu erkennen und giebt bei Destillation mit Schwefelsäure reine Essigsäure, wie zum Ueberflusse durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes bewiesen wurde. Erhitzt man stärker, so zerlegt sich das essigsaure Salz wieder in Sumpfgas und kohlensaures Salz.

Wirkung des Kalihydrats auf Holzgeist. Erhitzt man in einer Retorte Holzgeist mit dem erwähnten Gemenge von Kali und Kalk, so entwickelt sich Wasserstoffgas mit Spuren von Kohlensäure (welche bei Anwendung reinen Kalis ebenfalls fehlen), und der Rückstand liefert bei Destillation mit Schwefelsäure Ameisensäure (bei Anwendung reinen Kalis enthält er als secundäres Zersetzungsprodukt der Ameisensäure auch Oxalsäure). Erhitzt man ameisensaures Natron mit Baryt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und ein oxalsaures Salz bleibt zurück. Aber auch das Sauerkleesalz selbst wird durch Erhitzung mit Baryt in reines Wasserstoffgas und kohlens. Salz zerlegt.

Wirkung des Kalihydrats auf Aethal. Mengt man 1 Theil mit 5 — 6 Th. *chaux potassée* und erhitzt auf 210 — 220°, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas. Rührt man das rückständige weisse Salz in W. an und zersetzt es durch Salzsäure, so scheiden sich weisse Flocken ab. Diese, gewaschen, mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht, verdampft, durch Alkohol von unzersetztem Aethal befreit, geben ein Barytsalz, welches, abermals durch Salzsäure zersetzt, eine neue Säure, Aethalsäure *(acide éthalique)* liefert, die man durch Wiederauflösen in Aether vollständig reinigen kann. Dabei liefern 28 Gr. Aethal 32 Gr. Aethalsäure, welcher noch etwa 1 Gr. unzersetztes Aethal anhängt. Man muss den Process in einem Bade einer bei 210° schmelzenden Legirung vornehmen, da bei höherer Temp. das äthalsaure Kali leicht wieder zersetzt wird. — Die Aethalsäure ist fest, farb-, geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, schmelzbar, erstarrt wieder bei 55° zu feinen, glänzenden, sternförmig gruppirten Nädelchen, löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in kochendem Alkohol und

Aether. Concentrirte Lösungen coaguliren beim Erkalten, verdünntere liefern feine Krystallnadeln. In verschlossenen Gefässen kocht die Säure wie Aethal und ist ohne Rückstand sublimirbar. Sie besteht aus:

C	74,97	75,2	32	=	2448,64	75,34
H	12,40	12,7	64	=	401,36	12,35
O	12,40	12,1	4	=	400,00	12,31
	100,00	100,0			3250,00	100,00

Ihre Salze sind, bis auf die der Alkalien, in Wasser und Alkohol unlöslich; sie werden durch doppelte Zersetzung als weisse Niederschläge erhalten. Das Eisenoxydsalz ist gelb, das Kupfersalz blassgrün, das Kobaltsalz rosenroth. Das Bleisalz ist sehr schmelzbar und das Silbersalz leicht veränderlich. Aethalsäure, mit kohlens. Kali geschmolzen, treibt die Kohlensäure aus; das äthalsaure Kali wird aus Alkohol umkrystallisirt; es ist weiss, perlmutterglänzend, in wenig Wasser löslich, durch viel Wasser zersetzbar, ohne Veränderung oder Wasserverlust schmelzbar. Es besteht aus:

C	65,0	32	=	2448,64	65,7
H	10,9	62	=	387,50	10,4
O		3	=	300,00	8,1
KaO	15,8	1	=	589,90	15,8
				3726,04	100,0

Das Natronsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern von ähnlichem Verhalten.

W i r k u n g des Aetzkali auf Kartoffelfuselöl. Wenn man Kartoffelfuselöl in einer Retorte mit einer Schicht *chaux potassée* (10 Th. auf 1 Th. Oel) überdeckt, so erhitzt sich das Oel stark und wird gelb. Kaum aber hat man die Retorte auf 170° erwärmt, so wird die Masse weiss und entwickelt Wasserstoffgas mit wenig Kohlenwasserstoff. Bei vorsichtiger Erhitzung bis 200° geht nichts Anderes über. Bei rascherer Erhitzung wird das entwickelte Gas kohlenstoffreicher. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, muss man die Retorte verschliessen und so erkalten lassen, dann zerbrechen, den Inhalt heraus nehmen und gleich mit Wasser bedecken, weil er sich sonst wie Zunder entzündet. Versetzt man die in Wasser zertheilte Masse mit etwas Schwefelsäure, destillirt und fängt die Dämpfe in kohlens. Natronlösung auf, so erhält man b a l d r i a n s a u r e s N a t r o n, welches durch Erwärmung von unzersetztem Fuselöl und der etwa anwesenden Zwischenstufe der Zersetzung, dem Baldrianaldehyd (*Valéraldehyde*) $C_{10} H_{20} O_2$ getrennt werden kann. Durch Destillation mit Phosphorsäure erhält man daraus die B a l d r i a n s ä u r e als leichtes, farbloses Oel von Baldriangeruch, welches durch Destillation von Wasser gereinigt wird; die ersten Antheile des Destillats sind fast reines Wasser. Die entwässerte Baldrian-

säure ist ein farbloses Oel von dem bekannten Geruch, stechend saurem Geschmack (wobei es einen weissen Fleck auf der Zunge erzeugt) und einem spec. Gew. = 0,937 bei 16°,5 C. Sie kocht bei 175° und bleibt bei — 15° noch flüssig. Sie ist mit weisser Flamme brennbar. Chlor entzieht ihr Wasserstoff und bildet durch Substitution zwei neue Säuren. Brom und Jod werden von ihr in grosser Menge gelöst, ohne dass, selbst im Sonnenlichte, eine Reaction eintritt. Im Wasser löst sie sich und löst umgekehrt Wasser auf. Von Salpetersäure wird sie nicht verändert, von Phosphorsäure wird sie in Valeron und brennbare Gase zerlegt, von conc. Schwefelsäure verkohlt. Auch in Alkohol und Aether löst sie sich auf. Aus den kohlens. Salzen treibt sie die Kohlensäure aus. Sie besteht aus:

C	59,3	59,2	16 =	765,2	59,3
H	9,9	9,8	20 =	125,0	9,7
O	30,8	31,0	4 =	400,0	31,0
	100,0	100,0		1290,2	100,0

Das spec. Gew. ihres Dampfs wurde = 3,66 — 3,68 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{14,218}{4} = 3,55$. — Wenn die Baldriansäure aus ihren Salzen abgeschieden wird, bindet sie stets noch 2 Aequiv. Wasser, welche sie aber in der Hitze und wie es scheint selbst allmälig bei gewöhnlicher Temp. wieder fahren lässt. Dieses Hydrat entspricht der dichtesten wasserhaltigen Essigsäure. — Die baldrians. Salze sind im Allgemeinen löslich, riechen nach Baldrian, schmecken süsslich. Das Kalisalz ist gummiartig, das Barytsalz pulverig. Das Silbersalz, als weisser Niederschlag durch Fällung des baldrians. Ammoniaks mit Silbersolution erhalten, verwandelt sich beim Stehen in ein schweres krystallinisches Pulver, dessen Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande folgende ist:

C	28,3	10 =	765,2	29,0
H	4,3	18 =	112,3	4,2
O	12,0	3 =	300,0	11,6
Ag O	55,4	1 =	1451,6	55,2
	100,0		2629,1	100,0

Wenn man trocknes Chlorgas im Dunkeln durch Baldriansäure, unter Abkühlung zu Anfange, Erwärmung bis 60° zu Ende der Operation leitet, so entwickelt sich Salzsäure und die Masse wird dickflüssiger und gelb von aufgelöstem Chlorgas. Letzteres, so wie die absorbirte Salzsäure entfernt man durch Behandlung des auf 60—80° erwärmten Produkts mit einem Strome trockner Kohlensäure. Die so erhaltene Chlorovalerisinsäure ist halbflüssig, farblos, geruchlos, schwerer als Wasser, von brennendem Geschmack; sie erzeugt auf der Zunge ebenfalls einen weissen Fleck. Bei — 18° wird

sie noch dicker, ohne zu erstarren, bei 100—120 zersetzt sie sich unter Salzsäureentwicklung. Mit Wasser verbindet sie sich lebhaft und kann selbst bei ziemlich 100° im Vacuo nicht wieder vollständig davon befreit werden. Die frische wässrige Lösung der Säure fällt Silbersalze nicht; das unverdünnte Hydrat erzeugt damit einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Alkalien lösen die Säure schon in der Kälte auf, Säuren schlagen sie unverändert wieder nieder. Die freie Säure besteht aus:

C	29,7	29,5	10	=	765,2	29,69
H	3,5	3,4	14	=	87,3	3,38
Cl	55,8	50,8	6	=	1326,0	51,40
O	16,0	16,3	4	=	400,0	15,53
	100,00	100,0			2578,5	100,00

Bestimmungen des Atomgewichts und Analysen wasserfreier Salze konnten wegen Mangel an hinreichendem Material nicht gemacht werden. — Behandelt man die Baldriansäure im directen Sonnenlichte mit Chlorgas, und zwar zuerst in der Kälte, dann bei 60°, bis keine Salzsäure entwickelt wird, und reinigt das Produkt ebenfalls bei 60° durch einen Strom Kohlensäure, so erhält man die in allen äussern Eigenschaften der vorigen ganz ähnliche, bei — 18° nicht erstarrende, bei 150° noch nicht flüchtige, aber auch noch nicht zersetzbare Chlorovalerosinsäure. Gegen Wasser verhält sie sich wie Baldriansäure, die Lösung fällt Silbersalze nicht, wohl aber die einige Zeit gestandenen Lösungen in Alkohol oder Aether. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Sie besteht aus:

C	25,00	24,7	25,2	10	=	765,2	25,4
H	2,58	2,6	2,6	12	=	74,8	2,4
Cl	59,10	59,1	59,1	8	=	1768,0	58,7
O	13,32	13,6	13,1	4	=	400,0	13,5
	100,00	100,0	100,0			3008,0	100,0

Ihre Salze mit Alkalien sind sehr leicht löslich, schmecken bitter und scharf; sie sind nicht krystallisirbar. Ueberschuss von Alkalien zersetzt die Chlorvalerosinsäure. Das Silbersalz ist weiss, krystallinisch, wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich, die Lösungen lassen im Lichte geschwärztes Chlorsilber fallen; selbst im Dunkeln zersetzt es sich allmälig in weisses Chlorsilber und einen öligen Körper. Es besteht aus:

C	17,0	10	17,6
H	1,5	10	1,4
Cl u. O	49,9	8—3	50,0
Ag O	31,6	1	31,0
	100,0		100,0

Wasser wird von der Chlorovalerosinsäure absorbirt und dabei dasselbe Hydrat derselben mit 3 Aequiv. Wasser gebildet, welches man auch durch Zersetzung des Ammoniaksalzes erhält. Durch Hitze ist dieses Wasser ohne Zersetzung nicht wieder zu entfernen, bei — 18° aber wird es abgeschieden. — Der Verf. vergleicht dieses Trihydrat mit den ähnlichen Verbindungen der Essigsäure, der Baldriansäure und den dreifach basischen Bleisalzen der Essigsäure und Phocensäure. — Bis hierher hat der Verf. die von ihm dargestellte Baldriansäure immer schlechthin für identisch mit der schon früher bekannten gegeben; sie theilt auch mit derselben alle Eigenschaften, nur dass letztere schon bei 132° kocht und bei — 12° erstarrt. Diese Differenz kann vielleicht von einer Beimengung des Trihydrats herrühren. — Durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit Salpetersäure, wobei sehr lebhafte Reaction eintritt, erhält man keine Baldriansäure, sondern die gebräunte Masse giebt bei Destillation ein nach Rainetten riechendes neutrales Oel. — Mengt man Kartoffelfuselöl mit conc. Schwefelsäure und behandelt dieses Gemenge mit saurem chroms. Kali, so scheidet sich dasselbe rainettenartig riechende neutrale Oel ab, welches durch weiteres Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kalibichromat in Baldriansäure übergeht. Das rainettenartig riechende Oel besteht aus:

C	69,9	69,7	70,6	10	70,2
H	11,6	11,5	11,7	20	11,4
O	18,5	18,8	17,7	2	18,4
	100,0	100,0	100,0		100,0

Der Verf. hält es daher für das Aldehyd der Valeriansäure und nennt es *valeraldehyde* oder *aldehyde valérique*.

Wirkung des Aetzkali auf Glycerin. Wäre das Glycerin ein Alkohol, so müsste es, nach Analogie der vorigen Körper, durch Kali unter Wasserstoffentwicklung, eine Säure $C_6 H_{12} O_8$ liefern. In der That entwickelt sich fast schon bei gewöhnlicher Temperatur fast reines Wasserstoffgas. Der weisse Rückstand giebt bei Destillation mit Schwefelsäure Essigs. und Ameisens. Die Säure $C_6 H_{12} O_8$ zerfällt also in *statu nascenti* in $C_4 H_8 O_4 + C_2 H_4 O_4$.

Wirkung des Aetzkali auf Aceton. Auch des Verf. Versuche sprechen gegen die Ansicht von der alkoholartigen Natur des Acetons. Lässt man in einer Retorte auf ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk Acetondämpfe einwirken, so entwickelt sich keine Spur von Flüssigkeit, aber eine enorme Quantität von Gas; die Salzmasse ist weiss und giebt bei Destillation mit Schwefelsäure nur Kohlensäure. Das Gas ist fast reines Sumpfgas. Das Aceton zerfällt also, wie schon Persoz bemerkt hat, durch Kali in Kohlensäure und Sumpfgas. Doppeltchromsaures Kali verwandelt Aceton

unter Kohlensäureentwicklung in reine Essigsäure. Wäre das Aceton ein Alkohol, so hätte Kali unter Wasserstoffentwicklung eine Säure $C_6\ H_8\ O_4$ geben müssen.

Wirkung des Aetzkali auf Aldehyd. Leitet man die durch Phosphorsäure aus Aldehydammoniak entwickelten Dämpfe auf *chaux potassée*, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und der Rückstand giebt bei Destillation mit Schwefelsäure reine Essigsäure.

(Schluss folgt im nächsten Stücke.)

Kleinere Mittheilungen.

Asparagin unter hohem Drucke. Nach Boutron-Charlard und Pelouze geht Asparagin, wenn es in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wird, in asparaginsaures Ammoniak über. Erdmann hat sich mittels eines Compressionsapparates nach Oerstedt überzeugt, dass Asparagin bei gewöhnlicher Temperatur sich unter einem Drucke von 30 Atmosphären innerhalb mehrerer Stunden nicht verändert. (*Jour. für prakt. Chem. XX. S.* 70.)

Darstellung der Jodstärke nach Böttger. Löst man in einer kochenden Jodkalilösung Stärke auf und filtrirt die Flüss. durch Leinwand, so erhält man eine klare Lösung, welche, mit einer entsprechenden Menge Chlorwasser von bekanntem Gehalte versetzt, augenblicklich dunkelblaue Flocken von Jodstärke ausscheidet, aus denen sich das Chlorkalium leicht durch Aussüssen entfernen lässt. (*Ann. der Pharm. XXXIII. S.* 338.)

wie *Amygdalae*, *Arsenicum*, *Belladonna*, *Caoutchouc*, *Catechu*, *Gallae*, *Gentiana*, *Gutti*, *Hirudo*, *Jalapa*, *Kino*, *Lichen Islandicus*, *Opium*, *Rheum*, *Rubia*, *Sapo*, *Sarsaparilla*, *Sinapis*, *Succinum*, *Thea*, beinahe gänzlich umgearbeitet worden. Neu hinzugekommen sind: *Bromum*, *Carageen*, *Dammarum*, *Tilia*. —

Der zweite Theil ist mit nicht geringerer Sorgfalt neu bearbeitet und sind alle neuern Erfahrungen im Felde der Wissenschaft benutzt worden, wie sich bei Vergleichung mit der vorigen Ausgabe bei der Lehre von den Salzen in der Einleitung, bei *Aether*, *Hydrargyrum* u. s. w. leicht herausstellt.

Die beigefügten Tabellen über die Atomgewichte der einfachen und mehrerer zusammengesetzten Körper und über das Verhältniss der Bestandtheile der Letztern sind gänzlich umgearbeitet und deren Gebrauch dadurch erleichtert worden, dass bei der getroffenen Anordnung es leicht sein wird, jeden Körper, dessen stöchiometrischen Werth und dessen procentliche Zusammensetzung man wissen will, aufzufinden. Die Tabellen, zur Beilage für den Commentar bestimmt, enthalten vorzugsweise die in demselben abgehandelten Substanzen; es sind jedoch auch andere von allgemeinerem Interesse in dieselben aufgenommen worden, so dass sie auch für den Chemiker zum Gebrauche sich eignen.

Leopold Voss in Leipzig.

So eben ist erschienen:

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.
Zum
Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende.
Von
D. Christian Albert Weinlig.
1ste Lieferung. gr. 8. 1 Thlr. 4 Gr.

Dieses Lehrbuch wird dem bei dem raschen Fortschreiten der Wissenschaft wieder fühlbar gewordenen Bedürfnisse einer kurzen und übersichtlichen Darstellung der vorzüglichsten Thatsachen abhelfen; in theoretischer Beziehung namentlich durch eine möglichst scharfe Sonderung des Feststehenden von dem bloss Hypothetischen — bei nichtsdestoweniger vollständiger und klarer Darstellung des Letzteren in seiner heutigen Gestalt — den Studirenden ein willkommener Führer sein; endlich durch Andeutungen der zu machenden praktischen Excurse und ziemlich reiche Angabe der neuesten Journalliteratur auch den Docenten einen nicht unwichtigen Dienst erweisen.

Der Schluss wird noch in diesem Jahre erscheinen.

Leipzig, im Juli 1840.

Leopold Voss.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



10. October 1840. № 41.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Ueber den Zustand des Harnstoffs im Urine, von Le Canu.

Man hat bekanntlich über diesen Punkt sehr verschiedene Ansichten geäussert. Persoz hält den Harnstoff nur für ein Produkt von Einwirkungen, besonders der Hitze auf den Harn, was er dadurch beweisen will, dass die durch Gefrieren des Harns bei — 13° — 18° erhaltene syrupähnliche Masse mit Salpetersäure erst dann Krystalle von salpeters. Harnstoff giebt, wenn sie einige Zeit erhitzt worden ist. — Morin nimmt bekanntlich im Harn selbst nur eine Chlorverbindung seines Urils an (C. 1836. S. 331). — Cap und Henry endlich (C. 1839. S. 298) behaupten, dass der Harnstoff im Menschenharn als milchsaurer vorhanden sei. — Des Verf. Versuche sprechen für keine dieser Annahmen.

Er erkältete den Nachturin mehrer gesunden Individuen 18 — 24 Stunden lang auf — 10° — 12° C, brachte die gefrorne und schnell gestossene Masse auf einen Trichter, um das flüssig Gebliebene zu sammeln. In allen Versuchen gab diese Flüssigkeit sowohl mit Salpetersäure als mit Oxalsäure sogleich krystallinische Niederschläge der bekannten Harnstoffverbindungen. Uebrigens ist ja auch bekannt, dass mancher kranke Urin schon ohne vorgängige Abdampfung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure einen krystallinischen Absatz giebt. Die Ansicht von Persoz scheint hierdurch widerlegt zu sein.

Man verdampfte Urin zur Syrupsconsistenz, verdünnte die Masse mit ihrem 5 — 6fachen Volumen gewöhnl. Weingeist, filtrirte, dampfte die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein, liess erkalten, dekantirte die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen, verdunstete zur

Trockne und behandelte den Rückstand mit kaltem Alkohol von 95°. Dabei blieb ein Gemenge von schwefels., phosphors., milchs. u. salzs. Salzen zurück, aus welchen kochender Alkohol von 45° ziemlich viel auszog. Das durch Abdampfen der Tinctur erhaltene honigdicke Extract verhielt sich folgendermassen: Es war rothgelb, in Alkohol sehr leicht löslich; auf Fliesspapier gelegt wurde es in zwei Theile getheilt, einen flüssigen, der sich in das Papier zog und, wie sich bei Behandlung des Papiers mit Alkohol ergab, namentlich aus freier Milchs., milchs. Ammoniak, Salmiak und Harnstoff bestand, und einen festen, nadelförmig und blättrig krystallinischen, welcher sich an der Luft nicht veränderte, in der Hitze, ohne sich zu schwärzen, Dämpfe von Salmiak und kohlens. Ammoniak entwickelte und einen Rückstand von salzs., schwefels., phosphors. und kohlens. Alkalisalzen hinterliess. Mit Aetzkali entwickelte derselbe Ammoniak. In Alkohol von 45° war er leicht löslich; die kochend gesättigte Lösung setzte beim Erkalten theils regelmässige cubische, theils unregelmässige Krystalle ab. Er löste sich auch sehr leicht in kaltem Wasser, die Lösung gab mit Salpeters. sogleich salpeters. Harnstoff, mit salpeters. Silber etwas Chlorsilber. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol gelang es endlich einerseits prismatische Krystalle von ganz reinem, ohne Rückstand flüchtigen, mit Aetzkali Ammoniak entwickelnden Harnstoff und kubische Krystalle der schon von Dumas bemerkten Verbindung von Harnstoff und Salmiak zu erhalten. — Diese Versuche klären sowohl über die Natur des sogenannten Chlorurils von Morin auf, welches nur ein Gemenge von Salmiak und Harnstoff ist, als sie zeigen auch, dass sich ohne Concurrenz von Alkalien und Säuren unmittelbar aus dem Harnextracte reiner Harnstoff darstellen lässt.

Der Verf. dickte Urin auf $\frac{7}{8}$ seines ursprünglichen Volumens ein, filtrirte die ausgeschiedenen Salze ab, liess die dunkelbraune Mutterlauge erkalten und versetzte sie mit Alkohol von 40°. Es schieden sich saure deliquescirende Krystalle ab, welche jedoch, auf einem Trichter mit Alkohol ausgewaschen, ihre Säure und ihre deliquescirende Eigenschaft verloren und nur ein Gemenge von schwefels. Alkalisalzen mit Spuren phosphors. und salzs. Salze hinterliessen. Aus den alkoholischen Waschflüss. liess sich freie Milchs. und Harnstoff darstellen.

Man verdampfte Urin zur Syrupsconsistenz, liess erkalten, filtrirte, schüttelte mit kohlens. Kalk, filtrirte wieder und dampfte ab. Der erhaltene salzartige Rückstand wurde mit ätherhaltigem Weingeist geschüttelt. Die Lösung wurde abgedampft. Kalter Alkohol von 45° zog daraus freie Milchs. (welche durch Behandlung des Extracts mit Fliesspapier abgeschieden werden konnte), Salmiak und Harnstoff aus, während ein milchs. Alkalisalz mit Spuren anderer Salze ungelöst blieb. — Diese Versuche scheinen Cap u. Henry's Annahme von milchs. Harnstoff zu widerlegen. (*A. de Ch. et de Ph. LXXIV. Mai* 1840. *p.* 90-99.)

Dumas Abhandlungen über die Typen. (Schluss.)

Wirkung des mit Kalk gemengten Aetzkali auf mehrere zusammengesetzte Aetherarten. Oxaläther zerlegt sich bei Erwärmung mit *chaux potassée* in Wasserstoff, Essigsäure und Kohlensäure. Dabei geht jedenfalls eine Zerlegung in Alkohol und Oxalsäure vorher. Essigäther wird unter Erhitzung absorbirt und liefert nur Wasserstoff und essigs. Kali. Benzoëäther giebt Wasserstoff, essigs. und benzoës. Kali. Jodwasserstoffäther. (Jodäthyl-) Dämpfe auf *chaux potassée* geleitet, werden in ölbildendes Gas und Jodkalium zersetzt. Der Verf. bemerkt dabei, dass dieser Aether durch Chlorgas unter Abscheidung von Jod in Chlorwasserstoffäther oder Chloräthyl übergeht. Chlorwasserstoffäther (Chloräthyl) wird ganz analog in ölbildendes Gas und Chlorkalium zerlegt. 1 Vol. Chloräthyldampf und 2 Vol. Ammoniakgas geben in der Wärme Salmiak, ölbildendes Gas und Ammoniaküberschuss ohne Kohleabsatz. Die Dämpfe des reinen Aethers werden ebenfalls von *chaux potassée* zerlegt, und zwar in Wasserstoff, Sumpfgas und kohlens. Kali ohne Spur von Essigsäure oder Ameisensäure. Destillirt man Aether mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure, so erhält man Essigsäure. — Holzäther zerfällt in reinen Wasserstoff und Ameisensäure. Essigsaurer Holzäther giebt Wasserstoff und ein Gemenge von essigs. und ameisens. Kali. Chlormethyl giebt Wasserstoff und Anfangs ameisens., später kohlens. Kali.

Wirkung des wasserfreien Baryts auf Alkohol. Leitet man Alkoholdämpfe über heissen Baryt, so erhält man ein Gasgemenge, welches ölbildendes Gas, Sumpfgas und freien Wasserstoff enthält und dem ersteres entzogen werden kann, wenn man das Gemenge mit seinem gleichen Vol. Chlor im Dunkeln stehen lässt; es bildet sich dann holländische Flüssigkeit. Das von letzterer getrennte und mit Kali gewaschene Gas giebt dann bei weiterer Behandlung mit Chlorgas im zerstreuten Lichte die Verbindung $C_2 Cl_8$, wie sie aus dem Sumpfgase entsteht, und lässt freien Wasserstoff, vielleicht auch etwas Kohlenoxyd übrig. Nach der eudiometrischen Analyse enthielt das entwickelte Gas im Mittel 178 Vol. Wasserstoff auf 115 Kohlenstoff. Der Rückstand der Reaction besteht aus Barythydrat und kohlens. Baryt. Man hat daher hier, wie es scheint, drei Processe zu unterscheiden: 1) Zerlegung des Alkohols in ölb. Gas und Wasser und Bildung von Barythydrat, welches dann 2) einen andern Theil Alkohol in Wasserstoff und essigs. Baryt zerlegt; 3) die Zerlegung des essigs. Baryts in Sumpfgas und kohlens. Baryt. Den Schluss dieser Abhandlung macht eine Tabelle, welche wir am besten in der Originalsprache wiedergeben und welche die Idee des Verf. von den organischen Typen sehr gut übersehen lässt:

	Ier TYPE MECANIQUE.		IIe TYPE MECANIQUE.			IIIe TYPE MECANIQUE.		
	Type alcool.	Type acétique.	Type éther.	Type aldehyde.	Type acide.	Type oléfiant.	Type benzine.	Type acétone.
Série carbonique	$C_4\ H_4\ O^2$	$C_4\ O_4$	$C_4\ H_2\ O$	$C_4\ O_2$	„	C_4	„	„
— oxalique	$C_4\ H_6\ O_2$	$C_4\ H_2\ O_4$	$C_4\ H_4\ O$	$C_4\ H_2\ O_2$	$C_4\ O_3$	$C_4\ H_2$	H_2	$C_2\ O$
— formique	$C_4\ H_8\ O_2$	$C_4\ H_4\ O_4$	$C_4\ H_6\ O$	$C_4\ H_4\ O_2$	$C_4\ H_2\ O_3$	$C_4\ H_4$	H_4	$C_2\ OH_2$
— acétique	$C_8\ H_{12}\ O_2$	$C_8\ H_8\ O_4$	$C_8\ H_{10}\ O$	$C_8\ H_8\ O_2$	$C_8\ H_6\ O_3$	$C_8\ H_8$	$C_4\ H_8$	$C_{16}\ OH_6$
— butyrique	$C_{16}\ H_{16}\ O_2$	$C_{16}\ H_{12}\ O_4$	$C_{16}\ H_{14}\ O$	$C_{16}\ H_{12}\ O_2$	$C_{16}\ H_{10}\ O_3$	$C_{16}\ H_{12}$	$C_{12}\ H_{12}$	$C_{14}\ OH_{10}$
— lightique	$C_{16}\ H_{20}\ O_2$	$C_{16}\ H_{16}\ O_4$	$C_{16}\ H_{18}\ O$	$C_{16}\ H_{16}\ O_2$	$C_{16}\ H_{14}\ O_3$	$C_{16}\ {}_{16}$	$C_{12}\ H_{16}$	$C_{14}\ OH_{14}$
— phocénique	$C_{20}\ H_{20}\ O_2$	$C_{20}\ H_{16}\ O_4$	$C_{20}\ H_{18}\ O$	$C_{20}\ H_{16}\ O_2$	$C_{20}\ H_{14}\ O_3$	$C_{20}\ H_{16}$	$C_{16}\ H_{16}$	$C_{18}\ OH_{14}$
— fusélique	$C_{20}\ H_{24}\ O_2$	$C_{20}\ H_{20}\ O_4$	$C_{20}\ H_{22}\ O$	$C_{20}\ H_{20}\ O_2$	$C_{20}\ H_{18}\ O_3$	$C_{20}\ H_{20}$	$C_{16}\ H_{20}$	$C_{18}\ OH_{18}$
—	$C_{24}\ H_{20}\ O_2$	$C_{24}\ H_{16}\ O_4$	$C_{24}\ H_{18}\ O$	$C_{24}\ H_{16}\ O_2$	$C_{24}\ H_{16}\ O_3$	$C_{24}\ H_{16}$	$C_{20}\ H_{16}$	$C_{22}\ OH_{14}$
— caproïque	$C_{24}\ H_{24}\ O_2$	$C_{24}\ H_{20}\ O_4$	$C_{24}\ H_{22}\ O$	$C_{24}\ H_{20}\ O_2$	$C_{24}\ H_{18}\ O_3$	$C_{24}\ H_{20}$	$C_{20}\ H_{20}$	$C_{22}\ OH_{18}$
— benzoïque	$C_{28}\ H_{16}\ O_2$	$C_{28}\ H_{12}\ O_4$	$C_{28}\ H_{14}\ O$	$C_{28}\ H_{12}\ O_2$	$C_{28}\ H_{10}\ O_3$	$C_{28}\ H_{12}$	$C_{24}\ H_{12}$	$C_{26}\ OH_{10}$
— cinnamique	$C_{36}\ H_{20}\ O_2$	$C_{36}\ H_{16}\ O_4$	$C_{36}\ H_{18}\ O$	$C_{36}\ H_{16}\ O_2$	$C_{36}\ H_{14}\ O_3$	$C_{36}\ H_{16}$	$C_{32}\ H_{16}$	$C_{34}\ OH_{14}$
— naphtalique	$C_{40}\ H_{20}\ O_2$	$C_{40}\ H_{16}\ O_4$	$C_{40}\ H_{18}\ O$	$C_{40}\ H_{16}\ O_2$	$C_{40}\ H_{14}\ O_3$	$C_{40}\ H_{16}$	$C_{36}\ H_{16}$	$C_{38}\ OH_{14}$
— camphorique	$C_{40}\ H_{32}\ O_2$	$C_{40}\ H_{28}\ O_4$	$C_{40}\ H_{30}\ O$	$C_{40}\ H_{28}\ O_2$	$C_{40}\ H_{26}\ O_3$	$C_{40}\ H_{28}$	$C_{36}\ H_{28}$	$C_{38}\ OH_{26}$
— thérébique	$C_{40}\ H_{36}\ O_2$	$C_{40}\ H_{32}\ O_4$	$C_{40}\ H_{34}\ O$	$C_{40}\ H_{32}\ O_2$	$C_{40}\ H_{30}\ O_3$	$C_{40}\ H_{32}$	$C_{36}\ H_{32}$	$C_{38}\ OH_{30}$
— pipéritique	$C_{40}\ H_{40}\ O_2$	$C_{40}\ H_{36}\ O_4$	$C_{40}\ H_{38}\ O$	$C_{40}\ H_{36}\ O_2$	$C_{40}\ H_{34}\ O_3$	$C_{40}\ H_{36}$	$C_{36}\ H_{36}$	$C_{38}\ OH_{32}$
— cétique	$C_{64}\ H_{68}\ O_2$	$C_{64}\ H_{64}\ O_4$	$C_{64}\ H_{66}\ O$	$C_{64}\ H_{64}\ O_2$	$C_{64}\ H_{62}\ O_4$	$C_{64}\ H_{64}$	$C_{60}\ H_{64}$	$C_{62}\ OH_{62}$
— cédrique	$C_{64}\ H_{52}\ O_2$	$C_{64}\ H_{48}\ O_4$	$C_{64}\ H_{50}\ O$	$C_{64}\ H_{48}\ O_2$	$C_{64}\ H_{46}\ O_3$	$C_{64}\ H_{48}$	$C_{60}\ H_{48}$	$C_{62}\ OH_{49}$

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Févr. 1839. p. 113 — 166.)

Die dritte, dem Verf. mit PÉLIGOT gemeinschaftliche Abhandlung verbreitet sich über die bereits vor einigen Jahren schon vorläufig erwähnten Verbindungen der Kohlensäure und des Schwefelkohlenstoffs mit Aether und Holzäther. Bekanntlich hat man den Zucker öfters als kohlensauren Aether dargestellt, aber die genauern Untersuchungen über die neutralen und sauren Salze des Aethers haben gezeigt, dass er weder als neutraler kohlensaurer Aether, noch als Aetherkohlensäure betrachtet werden kann, denn er hat die Zusammensetzung wie Aetherkohlensäure *minus* 1 Aeq. Wasser. Es ist daher nicht wunderbar, dass weder ETTLINGS Kohlensäureäther, noch die sogleich zu beschreibende Aetherkohlensäure dem Zucker ähnlich sind.

Aetherkohlensäure. Behandelt man eine alkoholische Lösung von geglühtem Kalihydrat mit Kohlensäure unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erhitzung, so bildet sich ein reichlicher krystallinischer Absatz von kohlens. Kali, doppeltkohlens. Kali und ätherkohlens. Kali. Man befreit ihn erst durch Aether von freiem Kali, zieht dann durch absoluten Alkohol das ätherkohlensaure Kali aus und schlägt es durch Aether wieder nieder. Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die man schnell trocknen muss; es ist brennbar und geht in Berührung mit Wasser in Alkohol und doppeltkohlensaures Kali über; in der Hitze zersetzt es sich in brennbares Gas, etwas Aether, kohlensaures Kali und Kohle. Es besteht aus:

C	23,33	23,40	5 =	382,60	23,76
H	3,92	4,04	10 =	62,50	3,88
O	19,28	19,09	3 =	300,00	18,63
KO, CO_2	53,47	53,47	1 =	865,24	53,73
	100,00	100,00		1610,34	100,00

also $C_4 H_{10} O, CO_2 + KO, CO_2$. — Man erhält dieses Salz auch, wenn man feste Kohlensäure in alkoholische Kalilösung wirft. — Da sich das Salz in Wasser sowohl als wässrigem Alkohol schnell in das ihm sehr ähnliche doppeltkohlensaure Kali und Alkohol zersetzt, muss man sich allemal durch die Analyse von seiner Reinheit überzeugen. Das auf diese Art entstehende doppeltkohlensaure Kali enthält übrigens 1 Aequiv. Wasser = $KO, CO_2 + HO, CO_2$.

Holzätherkohlensäure. Man erhält das Barytsalz dieser Säure sehr leicht durch Behandlung einer Auflösung von Baryt in Holzgeist mit trockner Kohlensäure. Es ist in Alkohol und Holzgeist unlöslich, aber in kaltem Wasser löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich aber bald, besonders in der Wärme, und lässt kohlensaures Baryt fallen, während sich Kohlensäure entwickelt und Holzgeist bildet. In der Hitze giebt das Salz brenn-

bare Gase, Kohlensäure, kohlens. Baryt und etwas ätherartige Flüssigkeit. Es besteht aus:

C	12,5	3 =	229,56	12,7
H	2,2	6 =	37,50	2,0
O	17,1	3 =	300,00	16,6
KO,CO_2	68,2	1 =	1232,26	68,7
	100,0		1799,32	100,0

Kohlenschwefelsaurer Holzäther. Wenn man eine Auflösung von Kali in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so bildet sich ein in seidenartigen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches enthält:

C	16,54	4 =	306,08	16,65
H	2,37	6 =	37,50	2,04
S		4 =	804,64	43,77
O		1 =	100,00	5,45
KO	31,42	1 =	589,90	32,09
			1838,12	100,00

Durch ein Bleisalz zersetzt liefert dasselbe ein Bleisalz von folgender Zusammensetzung:

C	10,92	4 =	306,08	11,58
H	1,50	6 =	37,50	1,42
S		4 =	804,64	30,44
O		1 =	100,00	3,78
PbO	53,30	1 =	1394,50	52,78
			2642,72	100,00

Die Salze sind also ganz den xanthogensauren analog = $MO, CS_2 + C_2 H_6 O, CS_2$.

Nach der Ansicht des Verf. gehören nun die Holzätherkohlensäure und die zuletzt beschriebene Verbindung zu demselben Typus, wie Alkohol, Mercaptan, Aldehydammoniak, Essigsäure, Chloressigsäure, weil sie sich in zwei äquivalente Gruppen zerlegen lassen. Der Verf. giebt davon folgendes Bild:

$C_2 H_8$	$+ C_2 H_8$	Sumpfgas
$C_2 H_8$	$+ C_2 H_6 O$	
$C_2 H_8$	$+ C_2 H_4 O_2$	Alkohol
$C_2 H_8$	$+ C_2 H_4 S_2$	Mercaptan
$C_2 H_8$	$+ C_2 H_2 O_3$	
$C_2 H_8$	$+ C_2 H_2 O_2$ Ad	Aldehydammoniak
$C_2 H_8$	$+ C_2 O_4$	Essigsäurehydrat
$C_2 H_2 Cl_6$	$+ C_2 O_4$	Chloressigsäure
$C_2 H_6 O$	$+ C_2 O_4$	Holzätherkohlensäure

$C_2\ H_6\ O\ +\ C_2\ S_4$ Methylenmercaptan
$C_2\ H_4\ O_2\ +\ C_2\ O_4$
$C_2\ H_2\ O_3\ +\ C_2\ O_4$
$C_2\ O_4\ \ +\ C_2\ O_4$ Kohlensäure.

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV. Mai 1840. *p.* 5—17.)

Ueber die specifische Wärme der einfachen Körper, von Regnault.

Die vorliegende Abhandlung enthält genaue, nach der Vermischungsmethode ausgeführte Versuche über die specifische Wärme fast aller Elemente, wodurch manche der früher dem Dulong'schen Gesetze entgegenstehenden Anomalien gehoben werden und sich das mittlere Produkt aus Atomgewicht und spec. Wärme = 38,5 — 43,0 ergiebt. Indem wir die Würdigung der übrigen Methoden zu Bestimmung der specifischen Wärme, so wie die Details der einzelnen Versuche, als nur dem Physiker interessant, hier übergehen, die Beschreibung des vom Verf. angewendeten Verfahrens und seines Apparates aber für die nächste Kupfertafel aufsparen, vereinigen wir hier die für die theoretische Chemie interessanten mittleren Resultate aus den Versuchen Regnaults mit den frühern Bestimmungen von Dulong u. Petit und Avogadro, so wie den Atomgewichten und den Produkten aus Atomgewicht und spec. Wärme in folgender Tabelle:

Im Allgemeinen ist vorauszuschicken, dass die Bestimmungen Regnaults für Kobalt, Gold, Tellur, Schwefel, Phosphor und Jod von den früheren hinreichend abweichen, um die Anomalien verschwinden zu lassen; dass die neue Bestimmung für Wismuth nur bei Beibehaltung des früheren Atomgewichts in das Dulong'sche Gesetz passt, eben so die ganz neue für Uran nur bei vierfacher Verkleinerung des gewöhnlichen Atomgewichts. Die bestätigte spec. Wärme für Silber passt nur bei Halbirung des Atomgewichts, wie sie bekanntlich schon aus vom Isomorphismus hergeleiteten Gründen empfohlen worden ist. Die Zahl für Kohle würde eine Verdoppelung des Atomgewichts erheischen. Die andern Bestimmungen passen alle ins Dulong'sche Gesetz, wenn man die Abweichungen von 36,873 — 45,034 noch als innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler fallend annimmt. Ganz neu bestimmt ist die spec. Wärme für Cadmium, Selen, Uran, Wolfram, Palladium, Molybdän, Iridium, Mangan,

Name des Stoffs.	a. Sp. Wärme Mittel von 2—8 Beobachtung.	b. Spec. Wärme nach älteren Autoren.	c. Atomgew. nach Berzelius.	d. Corrigirtes Atomgew. nach Regnault.	a d.
Wasser	1,0080				
Eisen	0,11379	0,1100 D. P.	339,21	339,21	38,597
Zink	0,09555	0,0927 D. P.	403,23	403,23	38,526
Kupfer	0,09515	0,0949 D. P.	395,70	395,70	37,849
Cadmium	0,05669		696,77	696,77	39,502
Silber	0,05701	0,0557 D. P.	1351,61	675,80	38,527
Arsen	0,08140	0,081 Avog.	470,04	470,04	38,261
Blei	0,03140	0,0293 D. P.	1294,50	1294,50	40,647
Wismuth	0,03084	0,0288 D. P.	886,92	1330,37	45,034
Antimon	0,05077	0,0507 D. P.	806,45	806,45	40,944
Zinn	0,05623	0,0514 D. P.	735,29	735,29	41,345
Nickel (aus dem Oxalat)	0,10863	0,1035 D. P.	369,68	369,68	40,160
Kobalt, desgl.	0,10696	0,1498 D. P.	368,99	368,99	39,468
Gewalztes Platin	0,03243	0,0314 D. P.	1233,50	1233,50	39,993
Palladium	0,05927		665,90	665,90	39,468
Gold	0,03244	0,0298 D. P.	1243,01	1243,01	40,328
Schwefel	0,20259	0,1880 D. P.	201,17	201,17	40,754
Selen	0,0837		494,58	494,58	41,403
Tellur	0,05155	0,0912 D. P.	801,76	801,76	41,549
Jod	0,05412	0,089 Avog.	789,75	789,75	42,703
Uran	0,06190		2711,36	677,84	41,960
Wolfram	0,03636		1183,00	1183,00	43,002
Molybdän	0,07218		598,52	598,52	43,163
Kohle	0,24111	0,25 Avog.	76,44	152,88	36.873
Phosphor v. 10-30°	0,1887	0,385 Avog.	196,14	196,14	37,024
Quecksilber	0,03332	0,0330 D. P.	1265,22	1265,22	42,149
Kohlehaltiges Nickel	0,11192				
desgl. Kobalt	0,11712				
Stahl	0,11848				
Feineisen	0,12728				
Gusseisen	0,12983				
Unreines Iridium	0,3683		1233,50	1233,50	45,428
Kohlehaltig. Mangan	0,14411		345,89	345,89	49,848

Der Verf. ist überzeugt, dass die Zahlen der letzten Columne noch viel geringere Abweichungen zeigen würden, wenn man mehrere Fehlerquellen vermindern könnte. Dahin gehört zuerst die Unmöglichkeit, die spec. Wärme aller Körper bei einer und derselben Temperatur zu bestimmen, während doch bekannt ist, dass die spec. Wärme sich mit der Temperatur verändert; ferner die Veränderlichkeit der spec. Wärme mancher Körper mit dem Dichtigkeitszustande; so vermindert sich z. B. die spec. Wärme des weichen Kupfers durch Hämmern von 0,09501 bis 0,09332, sie erreicht aber durch Ausglühen wieder ihre frühere Höhe; Blei und Zinn veränderten ihre spec. Wärme durch Schlagen nicht. Endlich ist es sehr wahrscheinlich, dass alle vor dem Schmelzen erweichende Körper noch vor dem Flüssigwerden einen Theil der Flüssigkeitswärme enthalten; diese, so wie die bei allen Körpern zu ihrer Ausdehnung verwendete Wärme (*chaleur latente de dilatation* nennt sie der Verf.), welche bei den Gasen am grössten ist, addirt sich zur specifischen Wärme und erzeugt zu grosse Resultate. (*Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Janv.* 1839. *p.* 5—72.)

Ueber die Ulminsäure (*acide ulmique*), von Péligot.

Die Rede ist hier von dem Braconnot'schen Ulmin, welches aus Holzfaser durch Alkalien entsteht. Peligot hatte früher schon gezeigt, dass die durch Einwirkung der Alkalien auf Stärkezucker entstehende braune Substanz mehr Kohlenstoff enthalte, als das Ulmin. Indessen war eine nähere Untersuchung der durch Einwirkung von Säuren, Alkalien und durch Gährung aus gewissen organischen Stoffen entstehenden ulminähnlichen Stoffe noch Bedürfniss.

Braconnot bereitet sein künstliches Ulmin bekanntlich, indem er gleiche Theile befeuchteter Sägespäne und Kalihydrat unter stetem Umrühren in einem Silbertiegel (noch besser in einer geräumigen silbernen oder gusseisernen Schale, Péligot) erhitzt, sobald die Masse weich wird und sich aufbläht, dieselbe vom Feuer nimmt, in Wasser schüttet und die braune Lösung durch eine Säure fällt. Das Ulmin fällt in braunen, in W. nur wenig löslichen Flocken nieder; getrocknet ist es schwarz und glänzend, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien, welche es vollständig neutralisirt. Dabei bildet sich neben Ulmin nur Wasser. Nach Boullay ist dieses Ulmin $= C_{30}\ H_{30}\ O_{15}$. Später schien aus Chevreuls Versuchen hervorzugehn, dass der Einfluss der Luft bei der Ulminbildung wesentlich sei.

Der Verf. bereitete sich künstliches Ulmin aus reinen, durch Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien erschöpften Sägespänen. Er fand, dass das

durch Säuren gefällte Ulmin bei verschiedenen Operationen verschiedene Färbungen, von gelblichgrau bis schwarz zeigte. Dabei hat jedoch die Dauer des Lufteinflusses keinen Einfluss, sondern der Unterschied hängt lediglich von der mehr oder minder hohen Temperatur beim Zusammenschmelzen ab. Erhitzt man das Gemenge von Kali und Sägespänen nur gelinde unter stetem Umrühren und bricht sogleich ab, wenn die Masse weich zu werden beginnt, so erhält man ein fast ungefärbtes Produkt, welches in siedendem Wasser schmilzt. Noch leichter gelingt die Darstellung dieser Substanz, wenn man die Menge des Aetzkali auf die Hälfte verringert. — Das schwärzeste Produkt wird im Gegentheile bei starker und anhaltender Erhitzung gewonnen. Weniger tief gefärbte Produkte werden bei wiederholter Behandlung mit Aetzkali völlig schwarz. Das schwärzeste, bei 120° im Vacuo getrocknete Produkt besteht aus:

C	72,3	71,5	72,1	72,1	72,3	72,0	27	=	2066,0	72,3
H	6,2	6,1	5,8	6,3	6,0	6,4	28	=	174,7	6,1
O	21,5	22,5	22,1	22,6	21,7	21,6	6	=	600,0	22,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0			2840,7	100,0

Diese Resultate weichen sehr von den Boullay'schen ab und widerlegen die von Braconnot aufgestellte Bildungstheorie. Die Differenzen rühren besonders von der Unmöglichkeit her, das Ulmin in den zu Boullay's Zeiten bekannten Apparaten vollständig zu verbrennen. Vielleicht hat der Verf. auch Gemenge des hellsten und dunkelsten Produkts untersucht. Das hellste Produkt besteht aus:

C	65,8	67,6
H	6,3	6,2
O	28,9	26,2
	100,0	100,0

Nach obigem Verfahren erhält man übrigens aus den verschiedensten Holzarten stets dasselbe schwarze Ulmin. — Durch Fällung des ulmins. Ammoniaks mit salpeters. Silber erhält man ein Salz, welches im Glühen 31,3 — 31,5 p. c. Silber hinterlässt. Die Rechnung nach $C_{27}\ H_{28}\ O_6$, AgO giebt 31,6. — Das direct bereitete, bei 120° getrocknete ulminsaure Kali enthält 16,8 p. c. Kali; die Rechnung fordert 17,1. — Die Unlöslichkeit der Ulminsäure in Wasser und ihre schwach sauren Eigenschaften machen die Darstellung bestimmter Salze schwierig. Mit Metalloxyden bildet sie, wie Farbstoffe, eine Art Lacke; auch die in Wasser löslichen alkalischen Salze sind in salzhaltigem Wasser unlöslich.

Bewirkt man die Bildung des ulminsauren Kalis in Gefässen, welche die Aufsammlung der entwickelten Gase gestatten, so bemerkt man, dass das ulminsaure Kali ohne allen Luftzutritt, unter Entwicklung von Wasser-

stoffgas und Holzgeist und Bildung öliger Produkte entsteht. — Destillirt man die von dem gelben unlöslichen Körper, der sich von der Ulminsäure bildet, getrennte Flüss. mit Schwefelsäure, so erhält man Ameisensäure; bei weiter vorgeschrittenem Processe hat sich oxalsaures, selbst kohlensaures Kali gebildet. Das Wasserstoffgas rührt offenbar von der Verwandlung der ursprünglich gebildeten Ameisensäure in Oxalsäure und Kohlensäure her. — Bedenkt man, dass das Ulmin nach obiger Analyse Wasserstoffüberschuss enthält, so muss in der That bei seiner Bildung aus Holzfaser andererseits ein Körper mit Sauerstoffüberschuss entstehen; dieser ist die Ameisensäure.

Der von Malaguti aus Zucker durch verdünnte Säure erhaltene Körper, welcher wie das Ulmin Boullays zusammengesetzt sein soll, ist gar kein Ulmin, denn er ist in Alkohol unlöslich. Malaguti ist mit einer neuen Untersuchung desselben beschäftigt. *(Annal. de Ch. et de Phys. LXXIII. Févr.* 1840. *p.* 203—222.)

Analyse der drei Phosphorsäurehydrate, von Peligot.

Obgleich die Existenz dreier Phosphorsäurehydrate durch die verschiedenen Reactionen der Phosphorsäure und der Phosphate sehr wahrscheinlich ist, so kann sie doch noch nicht als evident erwiesen betrachtet werden; es ist nicht nur die Phosphorsäure, mit 3 und mit 2 Aeq. Wasser verbunden, bisher nicht isolirt worden, sondern auch die mit 1 Aeq. verbundene Säure, welche durch die glasige Phosphorsäure dargestellt werden muss, scheint noch nicht im Zustande der Reinheit untersucht worden zu sein, denn Dulong hat gefunden, dass darin 100 Theile der wasserfreien Säure mit 20,6 Th. Wasser verbunden waren, während H. Rose in der glasigen Säure 100 Th. der wasserfreien nur mit 10,42 aq. verbunden fand. Die Theorie erfordert auf 100 Th. wasserfreie Säure 12,61 Th. Wasser.

Man weiss, dass die glasartige Phosphorsäure unter günstigen Umständen sehr langsam und bei niedriger Temperatur Wasser aus der Luft anziehen kann, und dass dann ein Zeitpunkt eintritt, wo sich in der syrupartigen Flüssigkeit grosse Krystalle bilden, welche durch den Einfluss der höhern Temperatur wieder verschwinden, und auch, wenn sie mehr Wasser aus der Luft absorbiren. Der Verf. hat vor Kurzem bemerkt, dass sich in einer Flasche, in welcher Phosphorsäure seit mehrern Jahren aufbewahrt worden war, sehr schöne und bestimmte krystallinische Massen ausgeschieden hatten. Um dieselben in einem trocknen, zu Analysen geeigneten Zustande zu erhalten, legte er die abgetropften Krystalle auf nicht glasirte Porcellanplatten und brachte sie in den luftleeren Raum. Die ausserordentliche Porosität, verbun-

den mit der Unveränderlichkeit dieser Substanz, ist sehr geeignet, den Rest der Feuchtigkeit zu absorbiren, welcher den Krystallen noch anhängt.

Da diese Säure durch Zersetzung des phosphorsauren Ammoniaks durch die Hitze dargestellt worden war, glaubte man zuerst nachweisen zu müssen, dass sie nichts Anderes enthielt als Phosphorsäure- und Wasser. Die Bestimmung des darin enthaltenen Wassers wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt, nämlich durch Erhitzen der Krystalle mit einer geringen Menge Bleioxyd. Man wägt in einem zuvor tarirten (bedeckten) Platintiegel sehr schnell eine gewisse Menge Phosphorsäure, mischt sie mit dem fünf- oder sechsfachen Gewichte von trocknem Bleioxyd und glüht den Tiegel bis zur Rothglühhitze, wodurch man ein geschmolzenes Bleiphosphat erhält. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des in der Säure enthaltenen Wassers an.

Die eine der Flaschen, in welchen die Krystalle sich gebildet hatten, zeigte zwei von einander sehr verschiedene Lagen von Krystallen; die eine derselben nahm den untern Theil des Gefässes ein und war von dem obern durch eine ziemlich dicke Schicht einer syrupartigen Säure getrennt, deren Dichtigkeit 1,7 betrug. Man kann diese Erscheinung auf zweierlei Weise erklären; es ist möglich, dass die Säure anfangs genau die Menge Wasser absorbirt oder erhalten habe, welche nothwendig ist, um durch eine Temperaturerniedrigung die Trennung beider Hydrate zu gleicher Zeit durch Theilung der Wassermenge herbeiführen zu können. Es ist auch möglich, dass beide Hydrate zu verschiedener Zeit gebildet worden seien; vielleicht war die Schicht, welche sich am Boden befand, zuerst gebildet, und die, welche über der syrupartigen Flüssigkeit schwamm, später, durch sehr langsame Wasseranziehung aus der atmospärischen Luft. Die oberen Krystalle sind durchsichtig, hart, zerbrechlich und erinnern durch ihre Form an den Candiszucker; die untere Krystallisation ist verwirrt, undurchsichtig und ähnelt dem Honigzucker.

Der Verf. schnitt die Flasche in der Mitte entzwei, nahm die beiden Krystallschichten ab und trocknete sie auf die angegebene Weise. Die oberen Krystalle enthielten nach zwei Versuchen 28,4 p. c. Wasser. Das Hydrat $P_2\ O_5,\ 3\ H_2\ O$ verlangt 27,4.

Die Eigenschaften der Säure sind dieselben, welche GRAHAM diesem Hydrate schon im voraus beigelegt hat. Löst man sie in Wasser und sättigt sie durch ein Alkali, so erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen reinen gelben Niederschlag, also ein dreibasisches Silberphosphat.

Die Krystalle auf dem Boden der Flasche enthielten nach drei Versuchen 22,2 — 23,2 — 23,7 p. c. Wasser. Die Formel $P_2\ O_5,\ 2\ H_2\ O$ fordert 20,1. Nimmt man eine Verbindung an, in welcher der Sauerstoff des Wassers halb so viel beträgt als der der Säure, also $P_2\ O_5 + 2\frac{1}{2}\ H_2\ O$,

so würde man 23,7 Wasser in 100 Theilen erhalten. Obgleich diese Formel besser mit den Versuchen übereinstimmt, so ist doch $P_2 O_5, 2 H_2 O$ wahrscheinlicher, namentlich zufolge der Eigenschaften, welche die Krystalle besitzen.

Sie fällen, in Wasser gelöst, das neutrale salpetersaure Silberoxyd unmittelbar weiss. Dies ist, wie man weiss, eine Eigenschaft der zweibasischen Phosphate. Sättigt man die Flüssigkeit nach und nach mit Ammoniak, so zeigt der neue Niederschlag eine schwach gelbliche Färbung, welche jedoch stark genug ist, um annehmen zu können, dass die Krystalle noch etwas Mutterlauge, aus der sie sich bildeten, oder eine geringe Quantität der festen Säure, mit 3 Aeq. Wasser, eingemischt enthielten.

Auch ist zu bemerken, dass die ungemein grosse Begierde dieser Verbindungen, Wasser anzuziehen, in der Analyse vielmehr einen Wasserüberschuss als einen Wasserverlust rechtfertigt.

Man sieht aus dem Vorstehenden, dass die Existenz zweier krystallisirter Hydrate der Phosphorsäure sehr wahrscheinlich ist, nämlich von $P_2 O_5, 3 H_2 O$ und $P_2 O_5, 2 H_2 O$. Was das dritte Hydrat betrifft, so weiss man, dass es sich durch Glühen dieser beiden oder des phosphorsauren Ammoniaks bildet. Indessen, da die Analysen von Dulong und H. Rose durchaus nicht übereinstimmen, so erschien es passend, auch eine Analyse der glasigen Phosphorsäure anzustellen. Die Säure war sorgfältig in Platingefässen bereitet; die beiden ersten Analysen waren mit solcher angestellt, welche aus Phosphor und Salpetersäure bereitet war, die beiden letzten mit Säure, welche sich durch lebhaftes Verbrennen des Phosphors in der Luft gebildet, darauf Wasser angezogen hatte und mit etwas Salpetersäure geglüht worden war. Man erhielt 12,4 — 12,3 — 13,1 — 12,4 p. c. Wasser.

Die Formel $P_2 O_5, H_2 O$ erfordert 11,2 Wasser auf 100 Theile. Wahrscheinlich hatte die Säure während des Wägens Wasser angezogen. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Mars* 1840. *p.* 286 — 295.)

Analyse der Schwefelwässer mittels Jod nach A. du Pasquier.

Bei der Untersuchung der Wässer von Allevard bemerkte der Verf., dass sowohl der freie, als auch der gebundene Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Jodtinctur vollständig und augenblicklich zersetzt werde und dass man auf eine eben so leichte wie genaue Weise den Punkt bestimmen könne, wo aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, oder wo das Jod sich nicht mehr verbindet. Er schloss daraus, dass man bei Anwendung einer Jodtinctur von bekannter Zusammensetzung durch die Menge des verbrauchten

Jods, um ein Litre Schwefelwasser zu sättigen, die Quantität des freien und gebundenen Schwefelwasserstoffes darin bestimmen könne, und fand ein Verfahren auf, wodurch sich mit Hülfe eines Instruments, welches er Sulfhydrometer nennt, und ohne Anwendung einer Wage die Menge des verwendeten Jods bestimmen lässt.

Das Insrument besteht aus einer graduirten Röhre, welche die Jodtinctur durch das eine, in eine Capillarröhre ausgezogene Ende herausfliessen lässt. Die andere Oeffnung wird durch einen eingeriebenen Stöpsel verschlossen. Die Röhre wird mit der Tinctur bis 0° angefüllt; wenn man den Stöpsel lüftet, so läuft die Flüssigkeit Tropfen für Tropfen heraus.

Um das Instrument zu brauchen, giesst man eine bestimmte Quantität des Wassers in eine Porcellanschale und fügt einige Tropfen einer klaren Stärkeauflösung hinzu. Unter stetem Umrühren lässt man die Jodauflösung Tropfen für Tropfen in die Flüssigkeit fallen. Das Jod zersetzt bei grosser Verdünnung der Auflösung unter Schwefelabsatz augenblicklich den Schwefelwasserstoff, dieser sei frei oder gebunden; ist aller Schwefelwasserstoff zerlegt, so färbt die geringste Spur des überschüssig hinzugesetzten Jods die Stärke schön blau. Man beobachtet, wie viele Grade der Tinctur dazu erforderlich waren, um den Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die Tinctur ist so angefertigt worden, dass jeder Grad 1 Centigramme Jod enthält. Nach einer Tabelle kann man daraus sehr leicht die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffes berechnen.

Diese unmittelbare Methode giebt so genaue Resultate und ist so leicht auszuführen, dass auch Jemand, der nicht in chemischen Operationen geübt ist, 15 — 20 Versuche in einer Stunde anstellen kann. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXVIII. Mars* 1840. *p.* 310—315.)

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf wasserfreie Kamphersäure, von Ph. Walter.

Wirft man in eine mit rauchender Nordhäuser Schwefelsäure gefüllte Porzellanschale in kleinen Parthien fein gepulverte wasserfreie Kamphersäure, so wird letztere unter Entwicklung von schwefliger Säure (welche schon in der Nordh. Schwefelsäure vorhanden ist) aufgelöst, ohne dass sich jedoch bei gehöriger Vorsicht die Flüssigkeit färbt. Man fährt mit dem Eintragen der Kamphersäure fort, bis die Schwefelsäure nichts mehr auflösen will. Wasser fällt dann die Kamphersäure unverändert wieder aus. Erwärmt man aber die Auflösung im Wasserbade, so tritt eine sehr stürmische Entwicklung von Kohlenoxydgas ein, ohne eine Spur von Kohlensäure oder schwefliger S.

Dabei wird die Flüssigkeit braun. Nach beendigter Reaction trägt man das Produkt allmälig in Wasser, worin es sich klar mit grünbrauner Farbe auflöst; nur zuweilen setzt sich etwas unzersetzte Kamphersäure ab. — Sättigt man die saure Lösung mit Hülfe gelinder Wärme mit kohlens. Baryt und filtrirt den schwefels. Baryt ab, so erhält man eine kaum sauer reagirende Flüssigkeit, deren Abdampfungsrückstand beim Glühen auf dem Platinblech ein Gemenge von schwefels. Baryt und Schwefelbaryum hinterlässt. Sie enthält also ein organisches, schwefelhaltiges Barytsalz. Dieses Salz kann nicht krysallisirt erhalten werden, auch kann man die Lösung nur im Vacuo ohne Zersetzung und Abscheidung von schwefels. Baryt abdampfen. Man erhält das Salz dann als amorphe, weisse oder gelbliche, in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Das mit etwas Schwefelsäure und Alkohol befeuchtete Salz hinterliess beim Glühen (und nach wiederholter Behandlung des Rückstands mit etwas Schwefels. und Salpeters.) 60,0 — 60,6 p. c. schwefels. Baryt. Die Verbrennung wurde, da sie mit Kupferoxyd nur schlecht vor sich ging, mit chroms. Bleioxyd ausgeführt. Sie gab folgende Resultate:

C	27,18	28,01	9	= 687,9	28,1
H	3,74	3,70	14	= 87,3	3,5
O			2	= 200,0	8,5
SO_3 }	60,60	60,60	1	= 501.1 }	59,9
BO }			1	= 956,8 }	
				2433,1	100,0

Die Formel der wasserfreien Kamphersäure fand der Verf. ganz wie Malaguti und Laurent = $C_{10}\ H_{14}\ O_3$. Bei Einwirkung der Schwefelsäure entweicht also 1 Aeq. O aus der Schwefelsäure mit 1 Aeq. C aus der Kamphersäure als Kohlenoxyd, und statt des verlornen Kohlenstoffäquivalents tritt mit dem Reste der Kamphersäure ein Aeq. schweflige Säure zu einer neuen Säure zusammen = $C_9\ H_{14}\ O_3\ (SO_2)$, deren Sättigungscapacität dieselbe bleibt, wie die der Kamphersäure. Es tritt hier der ausserordentliche Fall einer Substitution des Kohlenstoffs und zwar durch schweflige Säure ein.

Das Bleisalz der neuen Säure wird gerade so dargestellt, wie das Barytsalz. Es ist ebenfalls unkrystallisirbar und wird im Vacuo als gelbe, amorphe Masse erhalten. Dasselbe besteht aus:

C	23,5	22,1	9	23,9
H	3,4	2,9	14	3,0
O			2	
SO_3 }	65,9	67,0	1 }	66,3
PbO }			1 }	

Das Kalisalz wurde dargestellt, indem man das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte, die Flüssigkeit filtrirte, gelind erwärmte, mit Aetzkali sättigte und im Vacuo abdampfte. Es bildet eine krystallinische Masse, deren Analyse folgende Resultate gab:

C	31,31	9	33,3
H	4,19	14	4,2
O		2	
SO_3 } Ka O }	52,8	1 } 1 }	52,7

Das eben so bereitete, nicht krystallisirbare, in Alkohol und Wasser lösliche Kalksalz bestand aus:

C	34,6	9	37,5
H	5,0	14	4,8
O		2	
SO_3 } Ca O }	46,6	1 } 1 }	46,7

Die freie Säure wird dargestellt durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im Vacuo. Sie krystallisirt beim Abdampfen, kann aber nicht ganz trocken erhalten werden. Dieser Umstand verhinderte eine Analyse derselben. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV. Mai* 1840. *p.* 38 — 52.)

Kleinere Mittheilungen.

Grüner, ölartiger Körper aus chromsaurem Kali. Wenn Weingeist zu 32 Grad Richter mit Schwefelsäure erhitzt wird und man giesst diese Masse in eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali, so erzeugt sich eine dunkelgrüne ölartige Masse (welcher jedoch keine wirkliche Oelbildung zu Grunde liegt), die in Weingeist unlöslich, in Wasser aber löslich ist. Die Masse, mit Oelfirniss gemischt, eignet sich nach Leykauf vortrefflich zum Ueberziehen des Holzes, der Steine etc. und giebt den Firnissen eine herrliche dunkelgrüne Farbe. Desgleichen vermischt sich dieser Körper sehr leicht mit Kautschuk-Firniss und färbt denselben schön dunkelgrün, ohne dass die Consistenz und Elasticität des Firnisses, selbst bei einem bedeutenden Zusatz von Farbe, nur im mindesten leidet. Löst man diese grüne Masse in Wasser, so erhält man eine herrliche dunkelgrüne Dinte, welche weder Stahlfedern noch Papier angreift und unveränderlich ist. Diese eignet sich besonders für Linirmaschinen etc. Durch Einleiten von schwefliger Säure in Weingeist und Fällen mit chromsaurem Kali wird dieser Körper (schwefelsaures Chromoxyd) auch erzeugt. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 125 — 126.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. October 1840. **№. 42.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber Chlornaphthalinsäure und Zersetzungsprodukte des Chlornaphthalins durch Salpetersäure, von Laurent.

Lässt man kochende Salpetersäure auf krystall. chlorwasserstoffs. Chornaphthalis einwirken, so entwickeln sich rothe Dämpfe und man erhält einen öligen, beim Erkalten z. Th. erstarrenden Körper. Durch Abdampfen der salpeters. Lösung gewinnt man Naphthalinsäure und dann aus der Mutterlauge noch Oxalsäure. Auch wenn man chlorwasserstoffsaures Chlornaphthales mit Salpetersäure kocht, erhält man ausser der Naphthalinsäure Oxalsäure; in die Vorlage geht Salzsäure über. Also $C_{20}\ H_{16}\ Cl_8 + O_{10} = 2\ C_8\ H_4\ O_3 + 2\ C_2\ O_3 + 4\ H_2\ Cl_2$.

Der oben erwähnte ölige, beim Erkalten erstarrende Körper wird von Aether in ein auflösliches Oel und ein unlösliches gelbes Pulver, Chlornaphthalinsäure, zerlegt. Man reinigt letztere, indem man sie mit viel Weingeist und etwas Kali kocht, und die heisse Flüssigkeit mit Salpeters. neutralisirt und erkalten lässt, wobei die Säure krystallisirt. Wäre sie mit unzersetztem chlorwasserstoffs. Chlornaphthalis verunreinigt, so müsste man sie von dieser Behandlung erst einmal in Kalilauge auflösen und durch Salpetersäure wieder ausfällen. — Die reine Chlornaphthalinsäure bildet lange, zarte, sternförmig gruppirte, gelbe Nadeln, oder kurze Prismen, welche durchgängig zu zwei mit ihrer Länge an einander liegen, so dass die Spitzen dieser Zwillinge einspringende Winkel zeigen. Die Säure schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten ebenfalls in blättrig-prismatischen Zwillingen; sie ist ohne Zersetzung destillirbar, ohne Veränderung in Schwefelsäure löslich.

Von Alkalien (auch Ammoniak) wird sie selbst bei grosser Verdünnung roth gefärbt, und ein befeuchtetes, mit Chlornaphthalinsäure getränktes Papier ist mindestens eben so empfindlich, als Curcumäpapier. Die Säure besteht aus:

C	57,80	57,79	20	=	1528	58,01
H	2,41	2,49	10	=	62	2,35
Cl	16,68	16,68	2	=	442	16,79
O	23,11	22,84	6	=	600	22,85
	100,00	100,00			2632	100,00

Aus dem bei 100° getrockneten Kalisalze ergab sich das Atomgewicht der Säure = 2630 — 2636, aus dem bei 100° getrockneten Barytsalze = 2552. Die Säure ist also = C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + H_2 O; das Barytsalz C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + BaO; das Kalisalz C_{20} H_8 Cl_2 O_5 + KaO + aq.

Die Salze der Chlornaphthalinsäure sind sämmtlich schwer- oder unlöslich, nur die mit Alkalien krystallisirbar; sie zeigen die schönsten Farben von gelb bis carminroth. In der Hitze geben sie ein krystallinisches Sublimat, Chlormetall und Kohle. Von Salpetersäure werden sie zersetzt. Das Kalisalz direct bereitet durch Kochen von Kali mit 10 — 15 Th. Alkohol und Sättigen mit der Säure, krystallisirt beim Erkalten in carmoisinrothen Nadeln, Das Ammoniaksalz bildet ähnliche, seidenartige Nadeln. Seine Lösung in 30 Th. Wasser fällt Barytsalze orangegelb, nadelförmig krystallinisch (beim Erhitzen und Reiben roth werdend), Strontiansalze und Kalksalze eben so, schwefels. Magnesia gar nicht, Quecksilberchlorid rothbraun, schwefels. Cadmium zinnoberroth, krystallinisch, Kalialaun orange, essigs. Blei orangeroth, gallertartig, bas. essigs. Blei eben so, pulvrig, salpeters. Silber blutroth, im Kochen krystallinisch, carminroth, Eisensalze braun, Kobaltsalze carminroth, essigs. Kupferoxyd carminroth, krystallinisch. — Vermischt man kochende alkoholische Lösung von Bleizucker und Chlornaphthalinsäure, so erhält man orangerothe, vierseitig-prismatische, seidenglänzende Nadeln.

Auch chlorwasserstoffsaures Chlornaphthales scheint bei Behandlung mit Salpetersäure Chlornaphthalinsäure zu geben, aber weniger.

Kocht man öliges chlorwasserstoffs. Chlornaphthalis 2 — 3 Tage lang mit seinem 5 — 6fachen Gewichte conc. Schwefelsäure, so erhält man eine saure Flüssigkeit und ein dickes gelbes Oel, dem Vol. nach etwa die Hälfte der angewendeten Substanz betragend. Dampft man die saure Flüssigkeit ab, bis sie sich eben zu bräunen beginnt, verdünnt sie dann wieder mit Wasser, filtrirt und lässt erkalten, so krystallisirt Naphthalinsäure; durch Concentration der Mutterlaugen erhält man erst noch weitere Anschüsse von Naphthalinsäure, zuletzt aber eine krystallinische Masse, welche, mit Ammoniak behandelt, zur Trockne abgedampft, in Wasser wieder

gelöst, von der unlöslichen zähen braunen Materie abfiltrirt, wieder verdampft, in kochendem Alkohol wieder aufgelöst und ruhig hingestellt, ein kaum krystallinisches Salz absetzte, welches man nicht weiter untersuchte. Die conc. Mutterlauge wurde mit Chlorcalcium behandelt, nach 24 Stunden der gebildete Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser abgespült, dann mit seinem 15—20fachen Gewichte Wasser gekocht und in kleiner Menge mit Oxalsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Man filtrirte dann und dampfte ab, dabei schied sich die Flüssigkeit in eine wässrige und eine ölige Schicht. Letztere wurde mit einer Pipette entfernt, in Aether gelöst, wobei wenig ungelöst blieb, und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand ist eine neue, ölige Säure, welche sich in Wasser löst und aus dieser Lösung bei Concentration als Oel abscheidet, mit Kali, Ammoniak und Kalk krystallisirbare Salze bildet und für sich destillirt ein beim Erkalten krystallisirendes, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Produkt giebt.

Das dicke gelbe Oel wurde in seinem gleichen Volumen Aether gelöst und die Lösung in einem bedeckten Glase hingestellt. Dabei setzte sich ein gelbes Pulver ab. Nach einer halben Stunde brachte man Alles auf ein Filter, wusch die gelbe Substanz 3—4mal mit Aether aus und presste sie dann stark mit Fliesspapier. Darauf löste man sie in kochendem Aether, dekantirte die klare Lösung und liess sie in einem bedeckten Becherglase freiwillig verdampfen. Es setzten sich farblose, durchsichtige Prismen ab, welche man mechanisch von dem gleichzeitig abgeschiedenen gelben Pulver trennte. Die Krystalle konnten ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Das gelbe Pulver wurde mit dem in heissem Aether Unlöslichen vereinigt, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Die filtrirte Lösung liess durch Säurezusatz Chlornaphthalinsäure fallen. Das Ungelöste wurde in 30—40 Th. Alkohol durch Kochen gelöst und schied sich beim Erkalten als glänzendes, gelbes, krystallinisches (aus rhombischen Prismen bestehendes) Pulver ab, welches gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether löslich war, bei 98° schmolz, bei höherer Temperatur unverändert zu klaren Blättern sublimirte. Von Schwefelsäure wird dieses Oxichlornaphthalos mit acajourother Farbe gelöst, durch Wasser wieder unverändert ausgefällt; kochende Salpeters. verwandelt es in Chlornaphthalinsäure; alkoholische Kalilösung verändert es nicht. Es enthält nach einer Analyse 56,04 C, 2,54 H, 29,90 Cl. Diese Zahlen passen sowohl zu der Formel $C_{20}\ H_{10}\ Cl_4\ O_3$ als $C_{12}\ H_6\ Cl_2\ O_2$. — Die von dem gelben Pulver abfiltrirte ätherische Lösung des dicken gelben Oeles setzte bei freiwilliger Verdunstung kleine farblose Prismen und etwas gelbes Pulver ab. Man dekantirte, wusch die Krystalle mit etwas Aether, dann mit Kalilauge und liess sie aus kochendem Alkohol krystallisiren. Man erhielt schöne farblose,

rhombisch-prismatische, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether wenig lösliche, bei 160° schmelzende, weiterhin wie es schien unverändert überdestillirende, in Schwefelsäure ohne Färbung lösliche Nadeln von Oxichlornaphthalenos. Dieselbe enthielt nach einer Analyse 31,00 C, 2,22 H, 61,07 Cl, was mit der Formel $C_9\ H_8\ Cl_6\ O$ übereinstimmt. — Das von dem letztern Körper getrennte, in Aether lösliche Oel verwandelt sich durch Destillation ganz in Chlornaphthalis. — Man erhält also durch Einwirkung der Salpetersäure auf die sogenannten Chlornaphthaline folgende Körper:

Oxichlornaphthalos	*(oxichloronaphthalose)*	$C_{20}\ H_8\ Cl_4\ O_2 + H_2\ O$
Chlornaphthalinsäure	*(ac. chloronaphthalosique)*	$C_{20}\ H_8\ Cl_2\ O_3 + O_2$
Naphthalinsäure	*(ac. naphthalosique)*	$\frac{1}{2}\ (C_{32}\ H_8\ O_4 + O_2)$
Oxichlornaphthalenos	*(oxichloronaphthalénose)*	$C_{18}\ H_8\ Cl_6\ O$

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIV. Mai 1840. *p.* 26—38.)

Ueber die humusartigen Substanzen, von G. J. Mulder.

Bekanntlich hat man seit einiger Zeit an der Identität aller jener Substanzen zu zweifeln angefangen, welche unter den Namen Ulmin, Humin, Gein, Ulminsäure, Huminsäure, Geinsäure aus der Gartenerde, dem Russ, dem Torf ausgezogen, durch Einwirkung von Kalihydrat auf Sägespäne, durch Einwirkung von Säuren auf Zucker u. s. w. dargestellt und bisher alle für $C_{30}\ H_{30}\ O_{15}$ gehalten worden sind.* Der Verf. hat gefunden, dass sich durch Behandlung von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vier verschiedene Körper bilden, je nach den Umständen. Nämlich das braune, in Alkalien unlösliche Ulmin $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$, die braune, in Alkalien lösliche Ulminsäure $C_{40}\ H_{28}\ O_{12}$, das schwarze, in Alkalien unlösliche Humin $C_{40}\ H_{30}\ O_{15}$ und die schwarze, in Alkalien lösliche Huminsäure $C_{40}\ H_{24}\ O_{12}$. Im Torfe sind dieselben Körper enthalten, bald die braunen, bald die schwarzen; dieselben werden auch durch Einwirkung der Alkalien auf Holzfaser gebildet, finden sich in faulen Bäumen, im Russ und entstehen durch Einwirkung der Salzsäure auf Protein.** Der Humus der Ackererde ist jedoch noch von jenen Körpern verschieden und wird selbst nicht immer mit gleichen Eigenschaften erhalten. — Ausser jenen vier Körpern entstehen durch Einwirkung der

---

* Man vergleiche die kürzlich mitgetheilte Abhandlung Peligots. Ferner Stein über die Einwirkung der Salzsäure auf Rohrzucker; Centralbl. 1839. p. 498.

** Mulder Centralbl. 1838. p. 887.

Säuren auf Zucker noch Ameisensäure, unkrystallisirbaren Zucker, **Glucinsäure** (PÉLIGOTS *acide kalisaccharique*), und eine ganz neue Säure, **Apoglucinsäure**. — Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass sich diese Substanzen schwer austrocknen lassen (woraus sich der Verf. die Differenz zwischen seinen Analysen und denen von STEIN erklärt). Die Elementaranalysen wurden angestellt mit Kupferoxyd und mit chlors. Kali, welches in den hintern Theil der Röhre gebracht wurde, denn die letzten Antheile dieser Körper verbrennen nur in einem Strome von Sauerstoffgas vollständig. Chroms. Bleioxyd gab dem Verf. bei so compacten Substanzen stets einen Kohlenstoffverlust, von $\frac{1}{2}$ — 1 p. c. Der Strom von Sauerstoffgas wurde nach *beendigter* Analyse durch Erhitzung des chlors. Kalis noch so lange (einige Minuten) erhalten, bis man sah, dass eine Gasblase aus der Kalilösung in demselben Moment entwich, wo eine andere eintrat. Während das Sauerstoffgas durchging, wurde die Röhre glühend erhalten, und man sah dann, dass sich, während das reducirte Kupfer unter lebhaftem Erglühen sich wieder oxydirte, ein starker Strom von Kohlensäure entwich und von der Kalilösung absorbirt wurde.

Ulmin und Ulminsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Rohrzucker. Behandelt man reinen Rohrzucker bei einer nicht bis zum Kochen gehenden Wärme mit verdünnter Schwefels. oder Salzs., so färbt sich die Flüss. braun und es setzen sich braune Flocken ab, welche sich vermehren. Wäscht man diese Flocken gehörig mit Wasser aus, so halten sie nichts von der angewendeten Säure zurück. Durch Behandlung mit Kalilauge trennt man die Flocken in zwei Theile. Der unlösliche muss durch Waschen mit Salzsäure von zurückgehaltenen Kalispuren befreit werden und stellt dann ein in Wasser ganz unlösliches, kastanienbraunes Pulver dar. Der lösliche Theil wird aus der alkalischen Lösung (von dunkelblutrother Farbe) durch Schwefelsäure als bräunliche Gallerte gefällt, welche sich im Waschwasser aufzulösen beginnt, sobald dies keine freie Säure oder schwefels. Kali mehr enthält. Wenn man indessen auch wäscht, bis sich das Waschwasser stark braun färbt, so hält die Ulminsäure doch meist noch Aetzkali (Ammoniak noch viel stärker, daher dieses nicht anwendbar ist) zurück. — Man entwässert beide Substanzen durch Trocknen bei 130°. Die zugleich gebildete Ameisensäure wird jedoch z. Th. so hartnäckig zurückgehalten, dass sie erst bei 165° entweicht. Es ist daher am besten, den rohen Niederschlag bis 165° zu erhitzen, dann die Scheidung des Ulmins und der Ulminsäure vorzunehmen und diese für sich nur bei 140° zu trocknen. — Die Ulminsäure bildet verschiedene Salze. Eine neutrale ammoniakalische Lösung giebt gewöhnlich, durch Metallsalze gefällt, Doppelsalze von ulmins. Ammoniak und ulmins. Metalloxyd. Die

ulmins. Salze verlieren schon bei 140° ihr Wasser, während die freie Ulmins. erst bei 195° wasserfrei, dabei aber auch z. Th. in Wasser und Alkalien unlöslich wird. Ulmin zersetzt sich über 140°.

Analysen der rohen Substanz (Ulmin + Ulminsäure) bei 165° getrocknet; *a*) durch Behandlung von 12 Th. Zucker mit 40 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure bei 80° C; *b*) durch gelindes Kochen von 10 Th. Zucker mit 30 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäurehydrat erhalten:

		a	*b*		
C	65,30	64,20	64,72	40	65,65
H	4,30	4,30	4,50	32	4,28
O	30,40	31,50	31,78	14	30,07
	100,00	100,00	100,00		100,00

Bei 140° getrocknetes Ulmin:

C	65,27	65,64	65,44	65,11	40	65,65
H	4,52	4,50	4,38	4,32	32	4,28
O	30,21	29,86	30,18	30,57	14	30,07
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Freie, bis 195° getrocknete Ulminsäure:

C	68,95	40	68,98
H	4,23	28	3,94
O	26,82	12	27,08
	100,00		100,00

Ulminsaures Silberoxydammoniak, erhalten durch Behandlung der rohen Substanz mit Ammoniak, Verdampfen der Lösung, Wiederauflösen in Wasser, Fällen durch salpetersaures Silber und Trocknen des ausgewaschenen braunen Niederschlags bei 140°:

	Aus *a*	Aus *b*		
C	57,09	57,89	40	57,48
H	3,61	3,90	32	3,75
N	1,59		1	1,66
O	23,19		12,5	23,49
AgO	14,52	13,59	0,5	13,62
	100,00			100,00

also 2 $(C_{46}\ H_{28}\ O_{12}) + N_2\ H_8\ O + AgO$.

Ulminsaures Ammoniak, durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung von *b* und Trocknen des Rückstandes bei 140° erhalten:

C	66,75	64,93	40	64,23
H	5,06	5,09	36	4,74
N	3,97		2	3,72
O	26,22		13	27,31
	100,00			100,00

also $C_{40}\ H_{28}\ O_{12} + N_2\ H_8\ O$.

Ulminsaures Bleioxydammoniak, bei 140° getrocknet, enthielt 55,03 C, 3,74 H, 17,76 PbO. — Durch Fällung einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung von Ulminsäure in Kali mittels schwefels. Kupferoxyd, Bleizucker und Chlorbaryum, erhielt man ein Kupfersalz mit 10,2 p. c. Kupferoxyd (Atomgew. der Säure = 4335), ein Bleisalz mit 31,02 p. c. Bleioxyd (Atomgew. 3102) und ein Barytsalz mit 13,59 p. c. Baryt (Atomgew. 6086); also, da die Formel des Atomgew. 4432 für die freie Säure giebt, 1 : 1, 2 : 3 und 4 : 3. Durch Abdampfung einer neutralen Lösung von Ulminsäure in Kali erhielt man ein Kalisalz, welches, bei 140° getrocknet, 12,31 p. c. Kali enthielt; Atomgewicht der Säure = 4187. — Da sich sehr schwer völlig neutrale Ulminsäurelösungen herstellen lassen, so ergeben die Versuche meist ein etwas zu geringes Atomgewicht.

Humin und Huminsäure durch Einwirkung von Schwefels. und Salzs. auf Zucker. Wenn man den Zucker mit den Säuren unter Luftzutritt längere Zeit kocht oder stärkere Säuren anwendet, so werden die gefällten Flocken, indem sie Wasserstoff abgeben und Sauerstoff aufnehmen, immer schwärzer. Es ist jedoch sehr schwer, die Umwandlung ganz vollständig zu bewirken. Aus dem rohen Produkte erhält man das Humin und die Huminsäure wie oben. — Durch starkes Kochen von 8 Th. Zucker mit 2 Th. Salzs. und 20 Th. Wasser erhielt man eine Substanz, welche bei 165° getrocknet 65,36 C, 4,43 H und 30,21 O enthielt, also dem Ulmin noch sehr nahe stand. Durch Behandlung derselben mit Ammoniak erhielt man eine fast schwarz gefärbte Lösung, welche man abdampfte. Der bei 140° getrocknete Rückstand enthielt 64,94 C und 4,53 H; die Formel des neutralen huminss. Ammoniaks $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_8\ O$ fordert 64,58 C, 4,22 H. Salpeters. Silber schlug aus der Lösung dieses Salzes ein von Ammoniak freies Silbersalz nieder, welches bei 140° 3 Aeq. Wasser verlor, bei 100° aber bestand aus:

C	49,05	40	49,36
H	3,23	30	3,02
O	24,58	15	24,21
AgO	23,14	1	23,41
	100,00		100,00

also $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + AgO + 3$ aq. — Das, was Ammoniak von der

rohen Substanz in diesem Versuche nicht aufgelöst hatte, wurde mit Salzs. behandelt, gewaschen und bei 160° getrocknet, wobei sich jedoch neben W. auch etwas Essigs. entwickelte. Es enthielt 66,71 C, 4,40 H und 28,89 O. — Man kochte 10 Th. Zucker mit 2 Th. Schwefels. und 20 Th. Wasser, behandelte die gewaschenen Flocken mit Kalilauge und fällte die Lösung durch Schwefelsäure. Die bei 140° getrocknete schwärzlichbraune Gallerte bestand aus:

C	63,25	63,80	64,01	40	64,14
H	4,61	4,38	4,40	34	4,45
O	32,14	31,82	31,59	15	31,41
	100,00	100,00	100,00		100,00

Sie war also ein Gemenge. Mit Ammoniak behandelt hinterliess sie eine röthliche, gallertartige Substanz von der Zusammensetzung des Ulmins (65,66 C, 4,26 H, 30,18 O). Die ammoniakalische Lösung gab beim Abdampfen einen Rückstand, welcher, bei 140° getrocknet, 64,04 C und 4,71 H lieferte, was dem ulmins. Ammoniak entspricht. — Was sich in diesem Falle nicht in Kalilauge gelöst hatte, erschien nach dem Waschen rein schwarz. Bei 140° getrocknet bestand diese Substanz aus:

C	64,67	40	64,44
H	4,32	30	3,94
O	31,01	15	31,62
	100,00		100,00

Dieses Humin ist die einzige unter den in Alkalien unlöslichen Substanzen, welche der Verf. im Laufe dieser Untersuchungen dargestellt hat, welche O und H im Verhältnisse des Wassers enthält. Und auch hier ist der bei der Analyse erhaltene Wasserstoffüberschuss etwas gross. — Weiterhin wird ein sicheres Mittel angegeben werden, Ulmin und Ulminsäure in Humin und Huminsäure zu verwandeln.

Einwirkung der Säuren auf Zucker. Wenn man Zucker in flachen Gefässen mit verdünnten Säuren behandelt, so beginnt die Färbung und Ulminbildung weit eher als in Retorten oder Ballons; Kochen befördert die Ulminbildung ebenfalls, und es entstehen dann vorzugsweise die schwärzeren, sauerstoffreicheren Produkte. Die schwarzen Körper bilden sich stets an der Oberfläche, die braunen in der ganzen Masse. Operirt man in einer Retorte, so destillirt während der Ulminbildung eine saure, Ameisensäure enthaltende Flüssigkeit über.

Der Verf. kochte 10 Th. Zucker, 30 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäure in einem Destillationsapparate im Vacuo, bis die Masse syrupsdick war und sich aufblähte. Die Flüssigkeit blieb klar und farblos, im Moment des Aufblähens bräunte sie sich zwar, aber ohne Ulminbildung, während der

ganzen Operation entwickelte sich kein Gas. — Als man denselben Versuch bei noch höherer Temperatur wiederholte (so dass das Wasser überging und die concentrirte Säure auf den Zucker wirkte), erhielt man eine klare, rothbraune, syrupsdicke Masse, ohne Ulmin, aber an der Retortenwand hingen einige schwarze, in Alkalien ganz unlösliche, aus 63,70 C, 4,28 H und 32,05 O bestehende, also dem Humin sehr nahe stehende Partickelchen. — Der letztere Versuch wurde so abgeändert, dass das Wasser immer zurückfloss, also die Säure nicht concentrirter werden konnte; jetzt bildete sich kein Humin. — In einer Atmosphäre von Stickstoffgas bildete sich bei Anwendung einer etwas höhern Temperatur Ulmin und Ulminsäure, nie aber *Humin* und Huminsäure, welche also zu ihrer Bildung des Luftzutrittes nicht entbehren können. — Wenn sich Ulmin und Ulminsäure in sauerstofffreier Atmosphäre bilden, destillirt dennoch Ameisensäure über, welche also ein reines Zersetzungsprodukt des Zuckers ist (wie auch Péligot fand). Dagegen enthält der flüssige Retorteninhalt nur bei Luftzutritt die bald zu beschreibende röthlichbraune Säure.

Die Huminbildung auf diesem Wege ist ganz der Fäulniss analog. Die braune Substanz der Dammerde wird unter dem Einflusse der Luft und Feuchtigkeit schwarz. Der Torf bleibt braun, so lange er unter der Erde liegt, während sein der Dammerde beigemengtes Pulver schwarz wird. Alter Teichschlamm ist schwarz durch den Einfluss der im Wasser aufgelösten Luft u. s. f.

Die relativen Mengen von Ulmin und Ulminsäure, Humin und Humins., welche sich durch Einmengung der Säuren auf den Zucker bilden, sind verschieden. Bei 80° und Anwendung schwacher Säuren bildet sich keine Spur von Huminsäure und Humin. Ulmin und Humin sind von den entsprechenden Säuren, namentlich auch durch die verschiedene Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten, verschieden. Die rohen Flocken lösen sich ziemlich wenig bei verlängertem Waschen auf; behandelt man sie mit Alkalien, so ist die durch Säuren ausgefällte Substanz weit löslicher und der in der Lauge ungelöste Theil lässt sich wieder durch Behandlung mit stärkerer Lauge z. Th. löslich machen. Ulmin und Humin werden in der That durch Alkalien in Ulmins. und Humins. verwandelt. — Aus pulverisirtem Torf löst Wasser kein Humin oder Ulmin auf; kohlens. Natron giebt aber eine stark gefärbte Lösung, aus welcher Säuren eine in W. ganz lösliche gallertartige Substanz niederschlagen; was sich im kohlens. Natron nicht löste, wird bei Behandlung mit ätzenden Alkalien wieder zum Theil gelöst. — Indessen gelingt es auf beide Arten nie, die g a n z e rohe Substanz löslich zu machen. — Starke Säuren verwandeln umgekehrt Huminsäure in Humin.

Die Masse roher humusartiger Substanz, welche Zucker bei Behandlung

mit Säuren liefert, ist weit geringer als die, welche die bisherige Theorie verlangte. Man stellte in dieser Hinsicht vier Versuchsreihen an: 1) man kochte 100 Gr. Zucker mit 300 Gr. Wasser und 10 Gr. Schwefels. im Wasserbode; 2) man verfuhr eben so, aber mit 20 Gr. Schwefels.; 3) desgl. mit 30 Gr. Säure; 4) desgl. mit 40 Gr. Säure. Aller 4 Stunden sonderte man die gebildeten humusartigen Stoffe ab, wusch sie, trocknete sie bei 100° und bestimmte das Gewicht; jedesmal brachte man die Flüss. durch Wasserzusatz (dem man nach 8 und nach 16 Stunden wieder 10 Gr. frische Säure zusetzte) wieder auf das frühere Volumen; man erhielt:

	1.	2.	3.	4.
nach 4 Stunden	2,65 Gr.	7,38 Gr.	7,29 Gr.	8,26 Gr.
„ 4 „	1,57	2,54	1,68	1,33
„ 4 „	6,06	2,23	1,91	1,82
„ 8 „	0,84	0,74	0,84	1,27
„ 16 „	0,97	1,89	3,45	3,16
„ 16 „	0,95	1,53	0,98	1,60
„ 40 „	1,00	1,04	1,33	0,67
„ 92 „	14,04	17,35	17,51	18,11

Man sieht hieraus, dass die Stärke der Säure bei gleicher Dauer des Kochens wenig Einfluss auf die Vermehrung der Ausbeute hat; nur *im Anfange* der Einwirkung haben die stärkeren Säuren auch eine weit beträchtlichere Wirkung, was sich aber bald wieder ausgleicht. — Der unkrystallisirbare Zucker, welcher in der Flüssigkeit vorhanden ist, die mit verdünnter Säure kein Ulmin oder Humin (welches vorzüglich zu Ende der Einwirkung gebildet wird) mehr giebt, liefert bei Behandlung mit concentrirterer Säure noch viel Humin mit etwas (oft nur Spuren) Huminsäure, ohne Spur von Ulmin und Ulminsäure.

Untersuchung der von den humusartigen Stoffen getrennten Flüssigkeit. Diese süsse Flüssigkeit, welche die angewendete Säure enthält, ist röthlichbraun gefärbt. Behandelt man sie mit Kreide in Ueberschuss, dampft ab, zieht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aus, dampft wieder ab, behandelt die abermals sauer gewordene Masse noch einmal mit Kreide, mengt zur Syrupsconsistenz ein, filtrirt und versetzt den klaren rothbraunen Syrup mit Alkohol, so fallen bräunlichgraue Flocken nieder, von denen auf dem Filter eine weniger stark gefärbte Lösung abläuft, die sich durch Thierkohle fast ganz entfärben lässt. — Die abgeschiedenen Flocken sind apoglucinsaurer Kalk; die entfärbte Flüssigkeit aber enthält um so weniger unkrystallisirbaren Zucker und um so mehr Glucinsäure, je vollständiger die Einwirkung der Säure auf den Zucker erschöpft war. Bei längerem Stehen setzen sich aus dieser Flüssigkeit, welche zwar

zuckrig riecht, aber stark sauer schmeckt, Krystallnadeln von saurem glucinsauren Kalk ab. Der Zucker lässt sich nicht leicht abscheiden, er verwandelt sich selbst nach und nach ganz in Glucinsäure. Durch vorsichtigen Zusatz von Kalkbrei in kleinen Mengen kann man die saure Flüssigkeit fast ganz neutralisiren, ohne dass sie ihre Durchsichtigkeit verliert. Alkohol fällt dann weisse Flocken von neutralem glucinsauren Kalk, welcher mit Alkohol in kohlensäurefreier Luft abgewaschen und im Vacuo getrocknet werden muss. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich beim Stehen kohlens. Kalk ab. Dampft man sie ein, so reagirt der Rückstand stark und giebt bei Behandlung mit Kalk neue Mengen von glucins. Kalk und so fort, bis *aller Zucker* in Glucinsäure verwandelt ist.

Glucinsäure (*ac. glucique, kalisaccharique* PELIGOT). Der auf die erwähnte Weise dargestellte glucinsaure Kalk löst sich leicht in Wasser auf. Man fällt die Lösung mit bas. essigs. Blei, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft im Vacuo ab. — Die freie Glucinsäure ist eine harte, durchaus nicht hygroskopische, in Wasser lösliche, sauer reagirende, auch in Alkohol leicht lösliche Masse. Kocht man die wässrige Lösung an der Luft, so wird sie braun und geht in Apoglucins. über; dieselbe Verwandlung erleidet die Säure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Concentrirte Säuren erzeugen dagegen Humin. Daher die vollständige Verwandlung des Zuckers in Humin durch concentrirte Säuren. — Alkalien lösen die Glusins. leicht auf; kohlens. Kalk wird nur zur Hälfte zersetzt. Das neutrale (gelblichweisse, gelatins.) Kalksalz wird durch Kohlensäure in kohlens. Kalk und krystallisirbaren sauren glucinsauren Kalk zerlegt. Das saure Kalksalz erscheint anfangs auch gallertartig, beginnt aber bald zu krystallisiren. Bei 100° getrocknet ist das neutrale Salz gewöhnlich gelblich (von apoglucins. Kalk); es ist dann luftbeständig, leicht pulverisirbar, in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich; die Lösung trübt sich an der Luft bald durch Bildung von kohlens. Kalk. Sie wird gefällt von bas. essigs. Blei, salpeters. Silber und salpeters. Quecksilberoxydul, nicht von Bleizucker, Eisenchlorid, essigs. Kupferoxyd und salpeters. Baryt. Das Salz besteht aus:

C	38,42	16	38,55
H	4,46	22	4,33
O	33,90	11	34,67
CaO	23,22	2	22,45
	100,00		100,00

Es ist also $= C_8 H_{10} O_5, CaO + \frac{1}{2}$ aq.* — 2 Aeq. Zucker geben durch Ver-

* PELIGOTS Bleisalz war $= C_8 H_{10} O_5, 2 PbO$.

lust von 7 Aeq. Aq. 3 Aeq. Glucinsäure: C_{24} H_{44} O_{22} — H_{14} O = C_{24} H_{30} O_{15}. Diese Umwandlung kann sowohl durch Säuren, als durch Alkalien und Kalk veranlasst werden. Aus unkrystallisirbarem Zucker wird durch grössern Wasserverlust unter denselben Umständen ebenfalls Glucinsäure gebildet.

Apoglucinsäure. Der braune apoglucinsaure Kalk, wie er auf die früher angegebene Weise erhalten wird, kann noch etwas schwefels. Kalk enthalten; man löst ihn deshalb in wenig Wasser, filtrirt und dampft ab, oder fällt durch Alkohol. Aus der wässrigen Lösung isolirt man die Säure, wie die vorige durch essigs. Blei u. s. w. — Sie ist eine braune, feste, ebenfalls nicht hygroskopische Masse, welche in der Hitze saure Dämpfe, kein Ammoniak, giebt und sich nicht aufbläht. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol (der jedoch die freie Säure nicht aus ihrer wässrigen Lösung niederschlägt), nicht in Aether. Verdünnte Schwefelsäure löst die Apoglucins. in der Hitze ohne Veränderung, conc. Schwefels. mit blutrother Farbe; conc. Salpeters. wirkt zersetzend unter Entwicklung von salpetriger Säure, es bildet sich dabei Oxalsäure. Verdünnte Salpeters. und Salzsäure wirken einfach auflösend. Aetzkali, Natron, Ammoniak, Kalk- und Barytwasser lösen die Säure mit tiefrother Farbe auf; die neutralen Lösungen geben mit Blei- und Silbersalzen braune, im Auswaschwasser sich auflösende Niederschläge — man muss dieselben daher auspressen.. — Die bei 120° getrocknete freie Säure besteht aus:

C	54,10	18	54,74
H	5,42	22	5,46
O	40,48	10	39,80
	100,00		100,00

= C_{18} H_{18} O_8 + 2 aq.

Das Kalksalz ist eine braune, amorphe, pulverisirbare, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht lösliche Masse. Die wässrige Lösung wird durch Thierkohle vollständig entfärbt, fällt aber dann bas. essigs. Blei nicht mehr. Chlor entfärbt die Lösung ebenfalls und schlägt unter Bildung von Ulminsäure daraus dasselbe ziegelrothe Pulver nieder, welches Chlor aus Huminsäure erzeugt (s. weiter unten). Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus:

C	49,87	18	49,90
H	4,75	20	4,53
O	32,33	9	32,65
CaO	13,05	1	12,92
	100,00		100,00

$= C_{18} H_{18} O_8, CaO + aq.$ Das bei 138° getrocknete Bleisalz besteht aus:

C	36,77	18	37,36
H	3,10	18	3,06
O	21,47	8	21,72
PbO	38,66	1	37,38
	100,00		100,00

Das tiefbraune, metall. glänzende Silbersalz enthält 38,8 p. c. Silberoxyd.

Theorie. Man sieht also, dass verdünnte Schwefelsäure bei mässiger Wärme ohne Luftzutritt den Rohrzucker nur in unkrystallisirbaren Zucker und letztern in Glucinsäure verwandeln kann; beide sind vom Rohrzucker nur durch Wasseratome + oder — verschieden. Bei Luftzutritt wird die Flüss. bald braun, indem die Glucins. in Apoglucins. übergeht. Erst bei weiter fortgesetzter Behandlung in der Luft bilden sich auch die Humussubstanzen, unter steter Zunahme der frühern Produkte, welche durch Verstärkung der Säure ebenfalls in Humusstoff übergehen. Die letztern erhalten aber z. Th. überschüssigen Wasserstoff (Ulmin und Ulminsäure); es entsteht also andererseits ein sauerstoffreicherer Körper, die Ameisensäure. Es lässt sich leicht zeigen, dass 7 Aeq. Rohrzucker $= C_{84} H_{140} O_{70}$ zerfallen können in 2 Aeq. Ulmin $C_{80} H_{64} O_{28}$, 2 Aeq. Ameisens. $C_4 H_4 O_6$ und $H_{72} O_{36}$. Daraus erklärt sich die Möglichkeit dieses Zersetzungsprocesses unter dem Einflusse concentrirter Säure auch in sauerstofffreier Atmosphäre. Humin und Humins. entstehen durch einen blossen Oxydationsprocess. — Vergleicht man Glucinsäure und Apoglucinsäure, so sieht man, dass in letzterer H und O ab, C aber zugenommen hat. Ein ganz ähnlicher Process, wie er auch bei der Apothembildung an der Luft vor sich geht. Und in der That entsteht nur unter Lufteinfluss Apoglucins. aus der Glucins.; dabei bilden sich immer zugleich Humusstoffe. Apoglucins. und Humins. sind auch durch ihr Verhalten zu Chlor verwandt.

Humusartige Stoffe des Torfs, der Dammerde, des Russes u. s. w. Um aus dem Torfe die humusartigen Substanzen rein zu gewinnen, muss man denselben erst durch Behandlung mit Wasser und Alkohol erschöpfen und den Rückstand mit kohlens. Natron kochen. Dabei bleiben unzersetzte Pflanzenreste, Unreinigkeiten und das in Alkalien unlösliche Humin und Ulmin, auf dessen Untersuchung man hier verzichten muss, zurück. Die gefärbte alkalische Lösung wird filtrirt und durch Schwefels. zersetzt, der gallertartige Niederschlag aber ausgewaschen, bis das anfangs stark gefärbte, später farblos ablaufende Waschwasser sich wieder zu färben beginnt. Die anfängliche Färbung des noch sauren Waschwassers hängt hier von Quellsatzsäure und Quellsäure ab. — Aus dem schwarzen Torfe des

Harlemer Moores erhält man so eine schwarze Humussäure, welche jedoch unter allen Umständen eine gewisse Menge Ammoniak zurückhält — wie denn überhaupt jede Humussäure das einmal aufgenommene Ammoniak nie ganz wieder abgiebt. Die bei 140° getrocknete Substanz besteht aus:

C	60,13	59,91	40	60,28
H	4,74	4,96	38	4,68
N	3,61		2	3,49
O	31,55		16	31,55
	100,00			100,00

sie ist also ein huminsaures Ammoniak $= C_{40}\ H_{30}\ O_{16} + N_2\ H_8\ O$ oder $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 4\ H_2\ O$. Nur durch anhaltende Erhitzung mit Aetzkali kann alles Ammoniak ausgetrieben werden; dabei zersetzt sich aber auch in der Regel die Huminsäure. Durch Behandlung mit braun verdünnter Salzsäure verändert die Substanz ihre Zusammensetzung nicht. — **Brauner friesischer Torf** giebt unter denselben Umständen ein röthlichbraunes, ganz dem Ulmin THOMSONS ähnliches, Produkt. Ueber 140° zersetzt sich dasselbe unter Entwicklung von viel Essigsäure und W. Bei 140° getrocknet enthält es noch mehr Wasser, als künstliche Ulmins. Es ist nicht ammoniakhaltig. Bei 140° besteht es aus:

C	61,85	62,19	40	62,62
H	4,79	4,51	36	4,62
O	33,36	33,30	16	32,76
	100,00	100,00		100,00

also $= C_{40}\ H_{28}\ O_{12} + 4$ aq. Auch die Salze enthalten mehr Wasser, als die der künstlichen Ulminsäure. Das Ammoniaksalz z. B. besteht aus:

C	61,43	61,20	40	61,35
H	4,92	4,01	40	5,01
N	3,04		2	3,55
O	30,61		15	30,00
	100,00			100,00

$= C_{40}\ H_{28}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 3$ aq. — In den **Höhlungen alter Baumstämme** findet sich oft eine braune oder schwärzliche Substanz, welche in ihren Eigenschaften mit der Torfsubstanz übereinkommt. Eine solche Substanz aus *salix alba* wurde ganz so behandelt, wie oben der Torf. Bei 140° getrocknet erschien dieselbe als wasserhaltiges humins. Ammoniak:

C	59,06	59,12	40	58,98
H	4,96	4,98	40	4,82
N	2,80		2	3,41
O	33,18		17	32,79
	100,00			100,00

$= C_{40} H_{24} O_{12} + N_2 H_6 + 5$ aq. Löst man diese Verbindung in Aetzkali auf, wobei sich etwas Ammoniak entwickelt, und fällt sie durch Schwefelsäure wieder aus, so besteht sie nach dem Auswaschen und Trocknen bei 140° aus:

C	62,50	80	62,30
H	4,88	68	4,32
N		2	1,80
O		31	31,58
			100,00

$= 2 (C_{40} H_{24} O_{12}) + N_2 H_6 + 7$ aq. — Die Ammoniaksalze der *natürlichen* Huminsäure sind dadurch von denen der künstlichen Ulminsäure verschieden, dass sie aus ihrer Auflösung in Alkalien durch Säuren z. Th. unzersetzt niedergeschlagen werden. Letztere verlieren dabei die Hälfte Ammoniak. Man löste künstliches ulmins. Ammoniak in kohlens. Natron, fällte die Lösung durch Schwefelsäure, wusch den gallertartigen Niederschlag aus (wobei, wie bei allen künstlichen Humusstoffen, das Waschwasser gleich anfangs ungefärbt durchlief) und trocknete ihn bei 140°; er enthielt 66,66 C und 4,56 H, war also $= 2 (C_{40} H_{28} O_{12}) + N_2 H_8 O$ und hatte die Hälfte Ammoniak verloren. Durch Behandlung dieses Salzes mit Aetzkali wird zwar Ammoniak entwickelt, aber die vollständige Austreibung gelingt nicht ohne Zersetzung der Säure. — **Russ** von Torf und Holz, aus einem Schornsteine, wurde durch Wasser erschöpft (welches auch freies Ammoniak auszog) und dann wie Torf behandelt. Der erste Niederschlag, bei dessen Auswaschen auch zu Anfange gefärbte Flüssigkeiten durchliefen, musste durch kochenden Alkohol noch von zurückgehaltenen Brenzölen befreit werden, wobei auch humins. Ammoniak verloren ging. Bei 140° getrocknet enthielt er ausser humins. Ammoniak noch Naphthalin, welches zwar bei 210° sublimirt, aber nicht ohne gleichzeitige Ammoniakentwicklung und Zersetzung der Humussäure. Durch Wiederauflösung in Aetzkali u. s. w. liess sich die Reinigung auch nicht bewerkstelligen. Die bei 140° getrocknete naphthalinhaltige Substanz bestand aus:

C	64,40	50	65,04
H	5,31	48	5,10
N	6,79	4	6,03
O	23,50	14	23,83
	100,00		100,00

$= C_{40} H_{24} O_{12} + 2 N_2 H_8 O + C_{10} H_8$.

(Schluss folgt im nächsten Stücke.)

Kleinere Mittheilungen.

Aechte violette Farbe für Porcellan-, Oel- und Wassermalerei. Nach LEYKAUF erhält man diese, wenn man salpetersaures Zinnoxyd mit neutralem chromsauren Kali fällt, den erhaltenen Niederschlag in einem Seihtuch trocknen lässt und die nun durchscheinende bräunlich-gelbe Masse in einem Tiegel bis zur hohen Rothgluth erhitzt. Die Farbe ist dunkelviolett und liefert bei Glasuren das hellste Rosa bis zum dunkelsten Violett. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 127.)

Ueber das Bleisaccharat von PÉLIGOT. In den *Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. p.* 103 finden sich die ausführlichen, aber nichts Neues bietenden Details der bereits im Centralbl. 1839. S. 811 erwähnten Untersuchungen von PÉLIGOT über das Bleisaccharat.

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central Blatt.



21. October 1840. № 43.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber die humusartigen Substanzen, von G. J. Mulder.

(Schluss.)

Aus der Dammerde lassen sich, wegen gleichzeitiger Anwesenheit der Quellsäuren und vieler anderer Stoffe, die Humussäuren sehr schwer rein darstellen. Der Verf. untersuchte verschiedene Bodenarten. Er erschöpfte alle durch kochendes Wasser, kochte sie dann mit kohlens. Natron, fällte durch Schwefels. oder Salzs., zog aus dem Niederschlage durch Alkohol die Quellsäuren und wusch ihn, freilich mit grossem Verluste, lange mit Wasser aus. Auch dann ist es nicht immer möglich, das humuss. Ammoniak der Dammerde rein zu gewinnen. Vielleicht rührt es z. Th. davon her, dass die Analysen zuweilen eine völlige Verschiedenheit der Humussäure der Dammerde von den andern anzeigen. 1) Erde aus einem Obstgarten; das Produkt gab hier an Alkohol nur wenig ab; es enthielt 5—6 p. c. eisenoxydreicher Asche; die organische Substanz bestand bei 140° aus:

C	57,37	57,56	57,42	40	58,00
H	4,43	4,35	4,68	38	4,48
N	3,25			2	3,37
O	34,95			18	34,15
	100,00				100,00

$= C_{40}\ H_{24}\ O_{14} + N_2\ H_6 + 4$ aq. Durch Behandlung mit Aetzkali kann man ihr das Ammoniak ebenfalls nicht ohne Zersetzung entziehen. In Ammoniak löst sie sich ganz auf und giebt damit ein Salz $= C_{40}\ H_{24}$

$O_{14} + 2\ N_2\ H_6\ 2$ aq. 2) Boden, in welchem Möhren gezogen worden waren, alle Frühjahre gedüngt. Das Produkt enthielt, bei 140° getrocknet, wie das vorige, 57,54 C, 4,71 H. Durch Behandlung mit Salzsäure ging es unter Entwicklung von Ameisensäure in eine schwarze Substanz über, welche humins. Ammoniak $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 2$ aq. war, denn sie enthielt 60,04 C, 4,66 H, 3,31 N. 3) Wiesenboden. Das Produkt verhielt sich, bei 140° getrocknet, als basisch humins. Ammoniak $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + 2\ N_2\ H_6 + 5$ aq., denn es bestand aus:

C	57,16	56,65	40	56,63
H	5,38	5,25	46	5,32
N	6,11		4	6,56
O	31,35		17	31,49
	100,00			100,00

Bei 160—190° verlor es noch 1 Aeq. Wasser. 4) Boden, welcher mit Eichengebüsch bewachsen war. Das bei 190° getrocknete Produkt war ganz wie die Substanz aus der alten Weide zusammengesetzt, denn es enthielt 59,09 C, 5,12 H, 3,63 N. Es gab 12,5 p. c. Asche. 5) Mit Stachelbeeren bepflanzter Boden. Das Produkt enthielt 6,2 p. c. Asche und bestand bei 140° aus:

C	57,87	40	57,72
H	4,98	42	4,97
N	3,52	2	3,34
O	33,53	18	33,97
	100,00		100,00

$= C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 6$ aq. 6) Boden, welcher mit Bohnen bepflanzt war. Das Produkt enthielt 22,8 p. c. Asche, vorzüglich Alaunerde. Die organische Substanz enthielt 55,18 O, 5,00 H, 2,35 N. Kochendes Wasser zog ein Ammoniaksalz aus, während Alaunerdehumat ungelöst blieb. — Hiernach lassen sich die Stoffe 3, 4 und 5 auf huminsaures Ammoniak + Wasser zurückführen; 1 und 2 enthalten aber eine andere Säure, wahrscheinlich $C_{40}\ H_{24}\ O_{14}$, d. h. eine überoxydirte Huminsäure (in welcher die 4 überschüssigen Wasserstoffatome der Ulminsäure durch 2 Sauerstoffatome ersetzt gedacht werden können). — Sowohl die wässrigen Auszüge sämmtlicher Bodenarten, als die Waschwässer enthalten durch essigsaures Kupfer fällbare Mengen von Quellsäuren. — Nimmt man $N_2\ H_6$ und $H_2\ O$ als gleichbedeutend an, so ergiebt sich folgende Uebersicht der untersuchten Substanzen:

Bei 140°:	Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$		$+ 3H_2O$
	Ulminsäure	—	—	$+ 3H_2O + H_4$
	Substanz des braunen Torfs	—	—	$+ 4H_2O + H_4$

	Substanz des schwarzen Torfs	— —	$+5H_2O$
	Boden 1 und 2	— —	$+5H_2O+O_2$
	Alte Weide und Boden 4	— —	$+6H_2O$
	Boden 3 und 5	— —	$+7H_2O$
Wasserfrei:	Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$	
	Ulminsäure	— —	$+H_4$
	Boden 1, 2 und 3	— —	$+2H_2O$
	Schwarzer Torf	— —	$+3H_2O$
	Weide, brauner Torf u. Boden 4	— —	$+4H_2O$
	Boden 5	— —	$+5H_2O$.

Huminartiger Stoff durch Einwirkung von Salzsäure auf Protein. Der Verf. hat bereits früher (Centralbl. 1838. S. 887) erwähnt, dass die blaue Färbung der Proteinverbindungen durch Salzsäure auf einer Humusbildung beruht, auch bereits gezeigt, dass das Produkt ammoniakhaltig ist. — Eiereiweiss wurde in der Wärme mit Salzsäure bis zur völligen Umwandlung in Humusstoff behandelt. Ein Theil schied sich als fast schwarze, unlösliche Substanz ab. Die filtrirte braune Lösung wurde abgedampft, mit Wasser behandelt, filtrirt, wieder abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt (wobei sich Salmiak und humuss. Ammoniak auflösten), die Lösung abgeraucht, der Rückstand in heisser Kalilauge aufgenommen und durch Schwefelsäure wieder gefällt. Der ausgewaschene und bei 140° getrocknete Niederschlag stimmte völlig mit dem künstlichen huminsäuren Ammoniak überein; er bestand aus:

C	64,86	40	64,58
H	4,61	32	4,22
N	3,70	2	3,74
O	26,83	13	27,46
	100,00		100,00

$= C_{40}H_{24}O_{12} + N_2H_6 +$ aq. Die vom Verf. früher analysirte Verbindung scheint eine basische gewesen zu sein. Da der Huminsäurebildung allemal Ulminsäurebildung vorausgeht, so erklärt sich auch, warum Salzsäure das Protein bei Luftausschluss nicht blau, sondern nur braun färbt. Das Protein $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ giebt unter Aufnahme von $4O$ $C_{40}H_{24}O_{12} + 5N_2H_6 +$ aq.; bei Gegenwart von Salzsäure entsteht daher neben humins. Ammoniak Salmiak, bei der Fäulniss wird Ammoniak frei.

Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Humussubstanzen. Ulminsubstanzen sind im Allgemeinen braun, Huminsubstanzen schwärzlich; dieser Unterschied tritt zuweilen erst im pulverisirten Zustande deutlich hervor, ganz vorzüglich aber in den alkalischen Lösungen und den Niederschlägen, welche Metallsalze darin erzeugen. Huminsubstanzen

werden von verdünnten Säuren nicht verändert; Ulminsubstanzen dagegen von denselben bei Luftzutritt in Huminsubstanzen übergeführt. Behufs genauerer Vergleichung ihrer Eigenschaften soll jetzt das humussaure Ammoniak des schwarzen Torfs mit H, das humuss. Ammoniak der Erdart 1 mit G und das ulmins. Ammoniak mit U bezeichnet werden.

Die Farbe von G im gallertartigen Zustande hält ziemlich die Mitte zwischen H und U. Alle drei sind in kaltem, noch besser aber in kochendem Wasser löslich, G am schwersten, H am leichtesten; die Lösungen haben die Farben der bei 100° getrockneten Substanzen. Alle drei sind in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, in Aether und in verdünnter Schwefels. gar nicht. Letztere im conc. Zustande lässt H unverändert, schwärzt aber G und U und löst sie anfänglich etwas auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung reichliche braune Flocken bei G, eine mehr zusammenhängende, schwarze, auf der Oberfläche schwimmende bei U aus. — Starke Salpeters. zersetzt alle drei. U und H geben in der Wärme ein hellrothes, später unter Entwicklung von salpetriger Säure mit rother Farbe sich auflösendes Pulver; G dagegen eine blassrothe, mit brauner Farbe in der Säure lösliche Substanz. Vierfach verdünnte Salpeters. löst unter schwacher Gasentwicklung an der Luft G leicht, H schwerer, U sehr langsam mit röthlich brauner Farbe. Zweifach verdünnte Salpeters. erzeugt bei mehrtägiger Einwirkung selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter steter Gasentwicklung dieselben rothen Körper, wie conc. Säure. Bei Anwendung grosser Mengen findet dabei Hitzeentwicklung statt, welche die Resultate verändert. — Starke Salzsäure schwärzt U nicht, macht es aber unlöslich in Wasser; bei Anwendung der Wärme färbt sich Salzsäure gar nicht mit H, wenig mit U, mehr mit G. Letzteres verliert dabei Sauerstoff und geht dabei z. Th. in eine lösliche braune Substanz über. — Mit Schwefels. oder Salzs. angesäuerter Alkohol löst alle drei mit dunkler Farbe. — Die wässrige Lösung von G wird durch Oxals. nicht verändert, die von U und H in braunen, schwerlöslichen Flocken gefällt; Phosphors. fällt alle drei; Essigs. und Galluss. nur U; Gerbs. trübt alle drei, aber die Trübung verschwindet durch Wasser wieder; Bernsteins. giebt mit allen dreien braune, im Kochen nicht wieder auflösliche Flocken. — Die Salze der Alkalien fällen alle drei nicht, lösen aber H und G z. Th. leichter auf als Wasser; besonders schwefels., salpeters. und essigs. Kali, welche U kaum lösen. Kohlens. Natron und Kali lösen alle drei äusserst leicht, eben so Eisenvitriol; Manganvitriol nur H und G. Künstliches humins. Ammoniak löst sich in allen jenen Salzen eben so wenig als U, während umgekehrt das ulmins. Ammoniak des braunen Torfs darin ebenso löslich ist, als H und G. Die Löslichkeit in alkalischen Neutralsalzen ist also ein allgemeines Attribut der natürlichen Humussubstanzen, welche

daher nur als polymerisch mit den künstlichen angesehen werden dürfen. — Salpeters. Strontian fällt H reichlich, G weniger, U kaum; letzterer Niederschlag ist leicht, die ersteren schwer in Wasser wiederauflöslich. Chlorcalcium und Chlorbaryum verhalten sich eben so. Alle drei, jedoch auch in der angegebenen Ordnung, werden gefällt von: schwefels. Zink, schwefels. Mangan, schwefels. Eisenoxydul, essigs. Blei, essigs. Kupfer, Chlorplatin, Chlorgold, salpeters. Silber, salpeters. Kobalt, salpeters. Nickel, schwefels. Uranoxyd und salpeters. Quecksilberoxydul. Alle Niederschläge sind mehr oder weniger in reinem Wasser löslich, am leichtesten die mit Eisen und Mangan, am schwersten die mit Blei und Uran.

Der Verf. zieht nun folgende Schlüsse in agronomischer Beziehung: * Nicht Humussäurehydrat oder ein anderes humussaures Salz bietet der Boden der Pflanzen dar, sondern humussaures Ammoniak, im Boden mit andern Basen und Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt. Die Fähigkeit der Huminsäure, viel Ammoniak zu absorbiren, macht es möglich, dass aller Stickstoff aus dem Boden kommt (z. Th. auch aus den Quellsäuren). Die Löslichkeit der meisten humuss. Doppelsalze in Wasser, besonders der mit Kali, Kalk, Eisen und Mangan, vermittelt das Gelangen dieser für die Pflanzen z. Th. so wichtigen Metalloxyde in die Säfte; durch freies Alkali wird diese Löslichkeit noch vermehrt, daher der Nutzen von Potasche als Dünger, daher z. Th. der Nutzen faulender Thierstoffe. Der Nutzen des Kalks als Düngmittel scheint vorzüglich darin zu bestehen, dass er Ammoniak aus Salzen frei macht und etwa anwesende freie Säuren sättigt; übrigens ist auch humussaurer Kalk selbst in Wasser löslich. — Die Torfsubstanz enthält die Elemente von einigen At. Wasser weniger, als fruchtbare Dammerdesubstanz; der lange nicht gedüngte Boden 4 gab auch H_2 O weniger, als die Bodenarten 3 und 5; es scheint daher z. Th. hiervon, z. Th. aber auch, wie die Analysen der Erdarten 1 und 2 zeigen, von einem Sauerstoffüberschuss die Fruchtbarkeit mit abzuhängen. Man kann also wahrscheinlich die in obiger vergleichenden Uebersicht aufgeführten Wasseratome über das Radikal C_{40} H_{24} O_{12} hinaus nicht einmal als fertig gebildetes Wasser in der Substanz, wie sie sich im Boden findet, annehmen.

Einwirkung starker Säuren und Alkalien auf die Humussubstanzen. Die erste Wirkung conc. Säuren und Alkalien auf Ulminsubstanzen besteht in der Verwandlung derselben in Huminsubstanzen. Nur erfordern Säuren dabei den Zutritt der Luft, Alkalien nicht. Dabei wird, wenn man auch nur Ulminsäure anwendet, stets durch Wasserbindung z. Th.

* Man vergleiche hierüber die bald mitzutheilenden Bemerkungen von LIEBIG über diesen Gegenstand.

Humin gebildet. Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ulminsäure entstandene glänzend schwarze, zum Theil in Ammoniak lösliche Substanz bestand aus:

C	64,35	40	64,44
H	4,17	30	3,94
O	31,48	15	31,62
	100,00		100,00

Die natürliche Humussubstanz des Bodens No. 1 löst sich in concentr. Schwefels. mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird durch Wasser gefällt, aber der Niederschlag löst sich beim Auswaschen, noch ehe die Schwefels. entfernt ist, völlig wieder auf. Mengt man Schwefels. etwas schnell Ulmin- oder Huminsubstanzen, so erhält man oft eine eigenthümliche schwarze Substanz, welche auch bei fortgesetzter Einwirkung von kochender Salzsäure oder conc. Kalilauge auf dieselbe entsteht. Im letzten Falle muss sie aus der braunen alkalischen Lösung durch Säure ausgefällt werden. Die schwarze Substanz besteht aus:

C	70,79	70,94	70,77	34	70,99
H	4,58	4,50	4,79	26	4,43
O	24,63	24,56	24,44	9	24,58
	100,00	100,00	100,00		100,00

Gleichzeitig bildet sich Ameisensäure. Die schwarze Substanz ist schwer brennbar, verhält sich in vielen Stücken wie Kohle, wird von Chlor nicht angegriffen, giebt mit Salpeters. zwar ebenfalls die unten zu beschreibende Nitrohuminsäure, aber der Rückstand wird nicht roth. — Durch weiter fortgesetztes Schmelzen mit Kalihydrat geht die Zersetzung weiter, die vorige Substanz verliert Wasser, dessen Wasserstoff sich entwickelt, während der Sauerstoff die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt; man erhält kohlensaures Kali und eine schwarze, in Alkalien unlösliche, kaum brennbare Substanz, deren Zusammensetzung bei 140° folgende ist:

C	77,70	34	78,18
H	4,07	20	3,76
O	18,23	6	18,06
	100,00		100,00

Bei weiter fortgesetzter Einwirkung wird noch mehr Wasserstoff entwickelt; zuletzt erscheint empyreumatischer Geruch. Zu dieser Zeit besteht das schwarze Produkt aus:

C	86,84	34	87,03
H	3,18	14	2,93
O	9,98	3	10,04
	100,00		100,00

Man würde wahrscheinlich zuletzt auf eine Substanz C_{34} H_8 kommen, welche indessen auch wieder unter steter Wasserstoffentwicklung sich zersetzen würde, bis aller Kohlenstoff auf Kosten des Kalihydratwassers in Kohlensäure verwandelt wäre. In der That gelang es durch Schmelzen des letzten Produkts mit grossem Ueberschuss von Kalihydrat nichts als kohlens. Kali zu erhalten. Von den erwähnten Produkten ist natürlich nur die Verbindung C_{34} H_{26} O_9 als eigenthümlich zu betrachten, während die späteren nur Durchgangsstufen sind.

Einwirkung des Chlors auf die Humussubstanzen. Alle künstliche Humussubstanzen (wahrscheinlich auch die Apoglucinsäure) verhalten sich gleich gegen Chlorgas; man erhält ein chlorhaltiges, ziegelrothes Produkt; als Pulver, wenn man auf in Wasser zertheilte Humussubstanz wirkte, als Gallerte, und zwar weit schneller und leichter, wenn man die wässrige Lösung eines ulmins. oder humins. Alkalisalzes (nicht aber Ammoniak, welches dem Produkte zu hartnäckig anhängt) mit Chlor behandelte. Durch zu lange Behandlung mit Chlorgas wird das ziegelrothe Produkt (Chlorhuminsäure) endlich weisslich, aber beim Auswaschen und Trocknen wieder orangefarbig. — Die etwas ausgewaschene, ausgepresste und getrocknete, ziegelrothe bis orangefarbige Chlorhuminsäure ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löslich, eben so wenig in Salpetersäure. Salpetersäure giebt damit die nachher zu beschreibende Nitrohuminsäure. Schwefelsäure wirkt verdünnt gar nicht ein; concentrirt giebt sie eine braunrothe Lösung, aus welcher Wasser braune Flocken (Huminsäure?) fällt. Verdünnte Alkalien lösen die Chlorhuminsäure mit brauner Farbe. Concentr. Kalilauge giebt auch eine braune Lösung, welche sich bei weiterer Einwirkung immer tiefer färbt und endlich durch Säurezusatz Huminsäure fallen lässt. — Die bei 120° getrocknete Chlorhuminsäure besteht aus:

C	50,53	50,80	51,41	32	51,49
H	3,34	3,30	3,35	26	3,41
O	26,26	35,96		17	35,78
Cl	9,87	9,94		2	9,32
	100,00	100,00			100,00

Bei höherer Temperatur verliert sie noch ein Aequiv. Wasser. Das aus der neutralen Lösung des chlorhuminsauren Kali gefällte, ausgepresste und bei 118° getrocknete Barytsalz (welches in grösserer Hitze noch 1 Aequiv. Wasser verliert) besteht aus:

C	43,09	32	42,85
H	3,04	26	2,84
O	29,98	17	29,78
Cl	8,64	2	7,76
BaO	15,25	1	16,77
	100,00		100,00

Die Säure ist also $= C_{32} H_{24} O_{16} Cl_2 + aq.$ 4 At. Huminsäure nehmen also 20 O und 18 Cl auf, um 5 At. Chlorhuminsäure zu bilden; dabei entstehen zugleich 20 At. Salzsäure. Zuweilen bemerkt man auch etwas Ameisensäure. — Das Atomgewicht der wasserfreien Chlorhuminsäure ist = 4638,39.

Bichlorhuminsäure entsteht bei Behandlung einer ammoniakalischen Lösung der schwarzen Torfsubstanz mit Chlorgas. Sie ist tiefer gefärbt und besteht, bei 120° getrocknet, aus:

C	46,00	32	46,09
H	3,40	28	3,30
O	34,48	18	33,92
Cl	16,12	4	16,69
	100,00		100,00

was wahrscheinlich $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_4$ zu interpretiren ist.

Sesquichlorhuminsäure enthält man, wenn eine ammoniakalische Lösung der aus der Bodenart 1 erhaltenen Substanz mit Chlorgas behandelt wird, bis sich die ausgefällten braunen Flocken nicht mehr entfärben. Bei 120° getrocknet besteht sie aus:

C	48,84	64	48,64
H	3,59	54	3,35
O	34,62	36	34,81
Cl	12,95	6	13,21
	100,00		100,00

$= 2 (C_{32} H_{24} O_{16} Cl_3) + 3$ aq. — Da sich demnach der Chlorgehalt dieser Verbindungen nach ihrem verschiedenen Wassergehalte zu richten scheint, so würde wahrscheinlich die Substanz des Bodens No. 3 eine Quadrichlorhuminsäure $C_{32} H_{24} O_{16} Cl_8 + 4$ aq. liefern.

Einwirkung der Salpetersäure auf Humussubstanzen. Die künstlichen Humussubstanzen werden, je nach der Concentration der Säure, mit oder ohne Hülfe der Wärme, alle von Salpetersäure angegriffen. Es entwickelt sich viel Ameisensäure und die Substanz färbt sich roth. Erhitzt man dann weiter, so wird die rothe Substanz aufgelöst und unter Gasentwicklung und Entfärbung in Ameisensäure, Oxals. und salpeters. Ammoniak zerlegt. Die rothe Substanz, welche auch bei Behandlung der Chlorhumin-

säure und der Substanz $C_{34}\ H_{26}\ O_9$ mit Salpetersäure entsteht, nennt der Verf. **Nitrohuminsäure.** Sie bildet ein schwer verbrennliches, rostrothes, in Wasser und Alkohol (mit saurer Reaction) gut, in Aether nicht lösliches Pulver, welches von conc. Schwefels. mit blutrother Farbe gelöst, von Salpeters. auf die oben erwähnte Art zersetzt wird. Concentrirte Alkalien entwickeln Ammoniak, Säuren fällen dann eine schwarze Substanz (Huminsäure?). Verdünnte Alkalien lösen die Säure unverändert mit dunkelblutrother Farbe; Metallsalze fällen die neutralen Lösungen bräunlichroth. Chlor scheint aus nitrohumins. Kali Chlorhuminsäure zu fällen. Die bei 120° getrocknete Nitrohuminsäure besteht aus:

C	55,14	55,43	48	54,98
H	3,33	3,49	36	3,37
N		2,98	2	2,67
O		38,10	26	38,98
		100,00		100,00

Das Ammoniaksalz enthielt 51,67 C, 4,33 H, was der Formel $C_{48}\ H_{32}\ N_2\ O_{24} + 2\ N_2\ H_8\ O$ entspricht. Das Silbersalz enthielt 30,31 p. c. Silberoxyd, was, bei Annahme einer zweibasischen Säure, ein Atomgewicht = 3388 giebt, während die Rechnung 3335 verlangt. Das Bleisalz, aus einer neutralen Lösung gefällt, enthielt:

C	28,97	48	29,93
H	1,88	36	1,83
N	1,80	2	1,47
O	22,67	26	21,23
PbO	44.68	4	45,54
	100,00		100,00

Die wasserfreie Säure ist wahrscheinlich $= C_{48}\ H_{32}\ N_2\ O_{24}$, da aber die Salze sowohl, als die freie Säure, wenn man sie über 120° erhitzt, mit dem Wasser zugleich Ameisensäure entwickeln, so haben dieselben ebenfalls das Wasser zurückgehalten.

Die von der Nitrohuminsäure abfiltrirte rothe Flüssigkeit enthält Oxals. und Ameisensäure; die erstere ist von kleinen Mengen einer rothen, durch Salpeters. nicht zersetzbaren, in Wasser und Kali mit blutrother Farbe löslichen Substanz begleitet. 2 Aeq. Humin $C_{80}\ H_{60}\ O_{30} + O_{44} + N_2$ geben $C_{48}\ H_{36}\ N_2\ O_{26} + 12\ (C_2\ H_2\ O_3) + 4\ (C_2\ O_3)$.

Durch Behandlung von Humussubstanz mit sehr concentr. Salpetersäure scheint eine an Stickstoff reichere rothe Substanz zu entstehen. Dieselbe enthielt 53,71, 3,44 H, 5,02 N und verbreitete bei 200°, indem sie sich schwärzte, den Geruch nach verbranntem Zucker; aber sie wurde nicht weiter untersucht.

Kocht man die Substanz aus der Erde No. 1 mit vierfach verdünnter Salpetersäure, so löst sie sich z. Th. mit brauner Farbe auf. Die Lösung setzt in der Ruhe und nach Wasserzusatz rothe Flocken ab. Ungelöst bleibt eine röthlichrothe Substanz, welche in ihren Eigenschaften mit jenen rothen Flocken übereinstimmt. Sie ist Nitrohuminsäure, denn sie enthält 54,62 C, 3,55 H, 2,93 N. — Auch die Nitrohuminsäure aus der Substanz des schwarzen Torfes hat dieselbe Zusammensetzung. In der Farbe steht sie zwischen der vorigen und der zuerst erwähnten. — Die braune Flüss. enthält in beiden Fällen ebenfalls Oxals. und Ameisens.; aber auch Nitrohumins., welche in diesem Falle sogar durch Abdampfen gewonnen werden kann, ohne sich gänzlich zu zersetzen. Uebrigens fand sich auch jener rothe, durch Salpeters. nicht zersetzbare, mit Kali ein rothes, lösliches, mit Kupferoxyd ein braunes, unlösliches Salz bildende Körper. (*Bull. des Sc. en Néerlande 1840. p. 1 — 102.*)

MARCHAND über die Milch des Kuhbaums (*Palo de vacca, palo de leche*).

Ueber diese Pflanzenmilch existirt bekanntlich eine Untersuchung von BOUSSINGAULT und RIVERO (*Ann. de Ch. et de Phys. XXIII. p.* 210. FECHNERS Pflanzenanalysen S. 201), welche der Verf. seiner Abhandlung hat vordrucken lassen, und eine von SOLLY (Centralbl. 1838. S. 103), welche der Verf. nicht gekannt zu haben scheint. SOLLY's Galactin scheint nach den Untersuchungen des Verf. auch ein Gemenge gewesen zu sein; doch erkannte dieser schon seine Verschiedenheit vom Wachse.

Der Verf. erhielt sein Material durch Herrn v. OLFERS, der es aus Caracas erhalten hatte. Die ganze Menge der Substanz betrug ungefähr 10 Grammen; sie konnte also nur benutzt werden, um namentlich die Natur ihrer beiden merkwürdigsten Stoffe zu erforschen, die des Wachses und des sogenannten thierischen Faserstoffes.

Das Ansehen der Masse war nicht mehr das einer homogenen Milch, sondern klumpig und zusammengeballt, ähnlich dem weissen Käse, welcher in wenig Wasser vertheilt ist. Als der Kork geöffnet wurde, drang eine sehr geringe Masse Kohlensäure heraus, welche einen schwach weinigen und zugleich sauren, aber durchaus nicht fauligen Geruch besass. Das Gefäss wurde augenblicklich sehr sorgfältig verschlossen. Als es nach einer Stunde wieder geöffnet wurde, drang eine grosse Menge Kohlensäure heraus, mit einer sehr bedeutenden Gewalt, und nun ging an der offenen Luft die Kohlensäurebildung so kräftig vor sich, dass fast die ganze Menge der Sub-

stanz dadurch aus dem Gefäss getrieben wurde. Zu gleicher Zeit entwickelte sich ein stärkerer saurer, etwas weiniger Geruch, welcher überdies sehr an den Geruch von saurer Milch erinnerte. Die Flüssigkeit reagirte deutlich sauer, doch rührte dies nur von der darin enthaltenen Kohlensäure her; denn als sie mit Alkohol verdünnt wurde und einige Zeit der Luft ausgesetzt war, verschwand die saure Reaction völlig.

Lässt man kleine Quantitäten an der Luft liegen, so trocknen sie bald zu einer braunen Masse zusammen, welche nach der Einäscherung einen Rückstand hinterlässt, in dem man Magnesia, Kalk, Kieselerde, aber kein Natron zu entdecken vermochte. Phosphorsäure befand sich gleichfalls darin.

Die ganze übrige Menge der Substanz wurde mit absolutem Weingeist einige Tage lang kalt digerirt; dabei färbte sie sich schwach röthlichbraun; der abfiltrirte Alkohol besass gleichfalls diese Farbe in sehr geringem Grade. Nachdem die Masse mit kaltem Alkohol vollständig erschöpft war, wurde sie auf dem Filter bei 60° getrocknet.

Der kalte alkoholische Auszug wurde im Wasserbade bis auf $\frac{1}{6}$ abdestillirt und sodann an der Luft der Selbstverdünstung überlassen. Er trocknete zu einem durchsichtigen Eiweiss ein, welches an einzelnen Stellen bräunlich gefärbt war. Diese dunkleren Stellen waren etwas hygroskopisch, besassen einen ekelhaft süssen Geschmack, einen sehr penetranten Geruch nach Buttersäure und reagirten schwach alkalisch. Kochendes Wasser, welches den Firniss erweichen machte, zog diese fremde Substanz vollständig aus. Aus dem Auszuge wurde durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine flüchtige Säure abgeschieden, welche in dem Geruche eine ungemein grosse Aehnlichkeit mit der Buttersäure hatte; es konnte sogar durch Destillation der an Natron gebundenen Säure mit Alkohol und Schwefelsäure eine Flüssigkeit erhalten werden, welche mit dem Butteräther die grösste Aehnlichkeit besass. Die Säure war meist an Magnesia gebunden und enthielt keinen Stickstoff.

Der firnissartige Rückstand war durch Behandlung mit kochendem W. völlig undurchsichtig geworden, hatte das Ansehen von gebleichtem Schellack erhalten und zeichnete sich durch seinen Atlasglanz aus. Das Harz schmilzt bei 100° und kann bis 150° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Anfangs trägt es den Geruch der flüchtigen Säure noch an sich, der aber durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser verschwindet. Es wurde bei 108° getrocknet und der Analyse unterworfen.

C	79,84	10 =	764,35	79,27
H	10,82	16 =	99,84	10,35
O		1 =	100,00	10,38
			964,19	100,00

Die Substanz, welche mit kaltem Alkohol erschöpft war und eine etwas röthliche Farbe angenommen hatte, wurde nun zuerst mit schwachem siedenden Weingeist ausgezogen. Dieser schied eine zweite harzartige Verbindung daraus ab, welche zu krystallinischen Rinden eintrocknete, erst über 108° schmolz und in der äussern Erscheinung ungefähr dem Euphorbiumharze ähnlich war. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

C	83,52	83,74	20	1528,70	83,62
H	10,96	10,92	32	199,67	10,91
O			1	100,00	5,47
				1828,37	100,00

Die zurückbleibende Masse bestand nun aus den Substanzen, welche Boussingault und Mariano de Rivero als das Wachs und die thierische Substanz bezeichnet haben. Sie wurde mit absolutem kochenden Weingeist erschöpft, bis nur noch eine röthliche faserstoffähnliche Masse zurückblieb. Der Alkohol ward im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand der Selbstverdunstung überlassen. Es schossen bald körnige, sehr weisse kleine Krystalle an, welche das Wachs des Kuhbaumes darstellen sollten. Im Aeussern hatten dieselben durchaus keine Aehnlichkeit mit irgend einem Wachse. Durch Reiben wurde es ziemlich elektrisch und schmolz erst bei mehr als 110° C. Kaustische Alkalien verseiften es nicht im Geringsten, während die übrigen sogenannten Pflanzenwachse diese Eigenschaften nicht zeigen; so wird namentlich das japanische Blumenwachs vollständig und leicht verseift. Die Produkte der trocknen Destillation stimmten auch vielmehr mit denen der Harze überein, als mit denen eines Wachses. Bei diesen ist die Paraffinbildung immer sehr hervortretend, während sie in diesem Falle gar nicht bemerkt werden konnte. Die Zusammensetzung der Verbindung gab den deutlichsten und entscheidendsten Beweis, dass gar kein Grund vorhanden sei, sie als eine Wachsart zu betrachten.

C	86,27	86,19	50	3821,75	86,21
H	11,60	11,61	82	511,66	11,54
O			1	100,00	2,25
				4433,41	100,00

Der röthliche Rückstand war nun endlich die Substanz, welche gewissermassen den interessantesten Stoff der Milch ausmachte. Sie wurde wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei sie nicht schmolz, sondern nur erweichte. Das wässrige Extract wurde eingedampft; es enthielt Salze, die meistens aus Magnesia und Kalk bestanden, welche an Phosphorsäure, nicht an Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebunden waren. Ausserdem fand sich ein wenig Essigsäure darin und dieselbe, welche oben als Buttersäure bezeichnet wurde.

Beim Trocknen wurde die Substanz dunkel, war unlöslich in Alkohol, in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, erweichte sich mit Aether, quoll darin auf und verhielt sich mit einem Worte genau so wie Kautschuk. Da dieser Stoff von Boussingault und Rivero namentlich geläugnet wird und es eben dieser auch sein musste, den sie als thierischen Faserstoff bezeichnen, so untersuchte man ihn noch sorgfältiger. Weder durch Kochen mit Kalihydrat, noch durch Schmelzen mit kaustischem Kali konnte mehr als eine Spur von Ammoniak entwickelt werden. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmolz die Masse, schäumte auf, stiess den sehr charakteristischen Kautschukgeruch aus und verbrannte mit hellleuchtender, stark russender Flamme. Der Rückstand bestand namentlich in phosphorsaurer Magnesia, welcher ein wenig kohlensaure Magnesia beigemischt war. Auch diese Verbindung unterwarf man der Analyse.

C	81,10	40	3057,40	81,11
H	11,02	66	411,82	10,92
O		3	300,00	7,97
			3769,22	100,00

Man hat alle Ursache, diese Zusammensetzung nicht für die des unveränderten Kautschuks zu halten. Die Substanz war bei 100° 2 Stunden lang getrocknet worden und hatte nichts mehr an Gewicht abgenommen. Die physikalischen Eigenschaften stimmten sehr mit denen des Kautschuks überein; es zog sich in lange elastische Fäden und blieb an den Körpern haften.

Da man nun diesem Stoffe, wenigstens entschieden, nicht die Eigenschaften des thierischen Faserstoffes zuschreiben konnte und die anderen Verbindungen gleichfalls nicht das Geringste davon zeigten, so suchte man diese Verbindung unter den anderen Bestandtheilen auf. Keiner entwickelte, mit Kali behandelt, Ammoniak, sondern sie zeigten durchaus die Eigenschaften der Harze. Auch in dem wässrigen Auszuge des ersten alkoholischen war kein Ammoniak aufzufinden; eben so wenig hatte die durch die Gährung gebildete Kohlensäure eine Spur eines ammoniakalischen Geruches an sich.

Nach dieser Untersuchung würde die Milch des Kuhbaumes nun bestehen aus: Wasser, gährungsfähigem Zucker, Kalkerde, Magnesia, gebunden an Phosphorsäure, Essigsäure (Spuren) und Buttersäure (?), Harz C_{10} H_{16} O_1, Harz C_{20} H_{32} O_1, Harz C_{50} H_{82} O_1, sogenanntem Wachs (Galactin Solly's?), kautschukähnlichem Stoff C_{41} H_{66} O_3.

Wir finden also in der Milch des Kuhbaumes nur diejenigen Stoffe, welche die Milchsäfte der Pflanzen überhaupt zeigen, namentlich aber wenig Eiweissstoff und viel kautschukähnliche Substanz. Die Harze gehören alle zu den Verbindungen, welche dem Radical C_5 H_8 angehören.

1) Harz $C_{10}H_{16}O = 2(C_5H_8) + O$. Es ist dieselbe Zusammensetzung, welche das Copaivaharz besitzt. (Nach HESS ist dies indessen nach $C_{40}H_{62}O_4$ zusammengesetzt.)

2) Harz $C_{20}H_{32}O_1 = 4(C_5H_8) + O$. Diese Zusammensetzung besitzt nach MARTIUS das Kampheröl. In dem Wachse von *Ceroxylon andicola* fand BOUSSINGAULT ein Harz, welchem er gleichfalls die Formel $C_{20}H_{32}O$ zuschreibt.

Vielleicht ist MULDER's Anthiarharz auch dasselbe.

3) Harz $C_{50}H_{82}O = 10(C_5H_8) + H_2O$. Diese Zusammensetzung weicht so sehr von denen ab, welche die Wachsarten besitzen, dass man diesen Stoff durchaus nicht dahin rechnen darf. Seine Entzündlichkeit und sein Brennen mit heller Flamme macht ihn, wie BOUSSINGAULT meint, wahrscheinlich anwendbar zur Lichtfabrication.

4) Kautschukähnlicher Stoff $C_{40}H_{66}O_3 = 8(C_5H_8) + H_2O + O_2$. Die auffallende Aehnlichkeit, welche diese Verbindung mit dem Kautschuk hat, würde veranlassen zu glauben, dass sie wirklich Kautschuk wäre. Nach FARADAY's Untersuchungen indessen enthält derselbe keinen Sauerstoff. Es ist aber möglich, dass der Kautschuk in dem Zustande, wie er in den Milchsäften enthalten ist, die Fähigkeit besitzt, sich sowohl mit Wasser als mit Sauerstoff zu verbinden und auf diese Weise eine Verbindung zu erzeugen, welche in ihren Eigenschaften an ihren Ursprung erinnert. Diese Ansicht würde ganz mit den Versuchen von FOURCROY übereinstimmen, nach welchen der Kautschuk sich aus den Milchsäften durch die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft niederschlägt. *(Jour. für pr. Chem. XXI. p.* 43 — 54.)

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel, von DUPRÉ.

Bekanntlich lassen sich Phosphor und Schwefel in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, eine chemisch bestimmte Verbindung beider auf diesem Wege zu erhalten. Der Verf. hat auf anderem Wege zwei solche dargestellt $= P_2S$ und PS_3.

Er bringt in einen trocknen Ballon eine Portion Steinöl, setzt ihn dann auf eine Waage und äquilibrirt ihn durch Gewichte, bringt darauf gut abgetrocknete Stückchen reinen Phosphor hinein, deren Gewicht sich durch die Gewichtszunahme des Ballons ergiebt, und endlich Schwefel in für sich abgewogenen, frisch geschmolzenen, ganz trocknen Stückchen. Dann erhitzt er den Ballon vorsichtig. Das Steinöl wird dabei nicht zersetzt, auch tritt

nie eine Explosion ein. Phosphor und Schwefel lösen sich langsam auf und vereinigen sich unmittelbar zu einer hellgelben, klaren Verbindung. Wasserfreies Terpentinöl lässt sich nicht anwenden, da es zersetzt wird, einen unerträglichen Geruch annimmt und unreine Verbindungen liefert.

Der Verf. bildete so Verbindungen $=$ PS, $P_{1\frac{1}{2}}$ S und P_2 S. Keine von allen wurde bei -4° ganz fest. Die beiden ersten enthielten hellgelbe, spaltbare, bei 80° schmelzbare Krystalle einer bestimmten Verbindung; die dritte blieb ganz flüssig; sie stellt die eine, die Krystalle die andere Verbindung von Schwefel und Phosphor dar.

Das Schwefelperphosphür P_2 S ist flüssig, hellgelb, durchscheinend, raucht an der Luft weniger als Phosphor, ist aber leichter entzündlich als dieser, leuchtet im Dunkeln an der Luft, hat ein spec. Gew. $= 1{,}80$. Es befleckt Fliesspapier und hängt sich an andere Körper an. Sauerstoff zieht es unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung an und verbrennt dabei zu Phosphorsäure und schwefliger Säure. Bei -19° wird es fest, zerfliesst aber erst bei $+5-6^\circ$ wieder. Wasser, selbst luftfreies, wird in Berührung damit milchig, besonders in der Wärme. Die im Wasser suspendirte weisse Substanz wurde nicht näher untersucht. Man muss es unter Steinöl aufbewahren. Man erhält es auch, wenn man, anstatt genau 392 Theile Phosphor auf 201 Th. Schwefel zu nehmen, 2 Th. Phosphor mit 1 Th. Schwefel auf die angegebene Art vereinigt und das Produkt durch Gemsenleder presst.

Das Schwefelprotophosphür bildet hellgelbe, durchsichtige, bei 80° noch feste, bei 100° nicht völlig flüssig werdende Krystalle von 2,02 spec. Gew. An der Luft raucht es wenig, leuchtet auch nur schwach im Dunkeln. Auf Wasser wirkt es nicht. Bei seiner Bereitung wendet man am besten 1 Th. Schwefel auf $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphor an. Bei mehr Schwefel erhält man nur dann gute Krystalle, wenn man sehr langsam abkühlt. Durch öfters erneutes Filtrirpapier trennt man die Krystalle von dem flüssigen Prophosphür. Nach der Analyse mittels Salpetersäure ist es $= PS_3$.

Die früher angegebenen Bereitungsarten geben die Schwefelphosphüre nicht rein. Faraday bemerkte schon, dass Ammoniak eine fremde Substanz auszog und sie schmelzbarer machte. Diese Substanz hält der Verf. für Wasserstoff und für die Ursache, welche es möglich macht, dass die beiden Schwefelphosphüre in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, wodurch die Schmelzbarkeit des von Thénard, Pelletier und Faraday dargestellten Prophosphürs so verringert wurde. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Avr. 1840. p. 435—442.)*

Analysen mehrer Bitume, von Boussingault.

Zähes Bitum von Bechelbronn, welches bei 230° ein Oel von den Eigenschaften des Steinöls entwickelt; besteht aus:

C	88,6	88,2	88,2
H	12,3	12,5	12,7
	100,9	100,7	100,9

Jungfernpech *(Bitume vierge)* von Bechelbronn, braun, halbfest. Besteht aus:

C	88,3
H	11,1
N	1,1
	100,5

enthält jedoch wahrscheinlich auch etwas Sauerstoff.

Erdöl von Hatten, quillt aus einer in die tertiären Schichten gemachten Bohröffnung; ist sehr flüssig, dunkelbraun, von steinölähnlichem Geruche, ohne Rückstand verbrennlich. Es besteht aus:

C	88,70
H	12,60
N	0,40
	100,00

Fester Asphalt von Coxitambo in Peru, wurde so analysirt, dass man ihn auf einem Platinblechstreifen in die Verbrennungsröhre legte und einen Strom Sauerstoffgas darüber leitete. Dies gestattete eine genaue Bestimmung der Asche, welche 1,1 p. c. betrug. Die verbrennliche Substanz bestand aus:

C	88,63	88,70
H	9,69	9,68
N u. O	1,68	1,62
	100,00	100,00

(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Avr. 1840. *p.* 442—445.)

Kleinere Mittheilungen.

Blaues Feuer mit salpetersaurem Kupfer. Anstatt des so äusserst leicht sich zersetzenden Kupferammoniaks bei blauem Feuer leistet nach Leykauf salpetersaures Kupfer, mit Ueberschuss von Kalk gefällt, die vortrefflichsten Dienste, da hierbei nicht nur das Kupfer, sondern auch der Kalk eine blaue Färbung der Flamme bedingt. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S.* 126.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



24. October 1840. № 44.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Untersalpetersäure, von F. de la Provostaye.*

Ueber die Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses scheint man noch nicht ganz einig zu sein. Auch nicht über die Natur der sich in den Bleikammern absetzenden Krystalle. Clément und Désormes hielten diese für schwefels. Stickstoffoxyd — was auch neuerdings A. Rose bestätigte. Damit verträgt sich jedoch nicht die Erfahrung Gay-Lussacs, dass diese Krystalle bei Zersetzung durch Wasser in sauerstofffreier Atmosphäre rothe Dämpfe geben. Daher hat man sie später als Verbindungen von Schwefelsäure mit salpetriger Säure oder der durch Dulong aufgestellten Untersalpetersäure (salpetrige Salpeters. Berzel.) $N_2\ O_4$ angesehen. Gaultier de Claubry giebt den künstlich durch Verbindung beider Säuren entstandenen Krystallen die Formel $5\ SO_3,\ 2\ N_2\ O_3,\ 4$ aq. Henry fand darin 68,80 Schwefelsäure, 13,07 salpetrige Säure und 18,93 Wasser $= 5\ SO_3,\ N_2\ O_3,\ 5$ aq. Berzelius und Bussy schlossen sich der letztern Ansicht an, nach der Schwefelsäure ein Gemenge von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff in der zu Bildung salpetriger S. erforderlichen Proportion ohne Rückstand absorbirt, dagegen flüssige Untersalpetersäure in salpetrige Säure, welche absorbirt wird, und Salpetersäure zersetzt.

* Es ist zu bemerken, dass dem Verf. die kürzlich mitgetheilte verwandte Abhandlung von A. Rose nicht bekannt gewesen sein kann.

D. Red.

Trocknes schwefligsaures Gas wirkt nicht auf die trocknen rothen Dämpfe der Untersalpetersäure. Der Verf. suchte beide flüssig zusammen zu bringen. Zu dem Ende brachte er Schwefelsäurehydrat und Quecksilber in eine kleine Retorte, an deren Hals eine über 3 Fuss lange Röhre mit frisch geglühtem Chlorcalcium angefügt war. Diese Röhre ging zuletzt durch eine Verengerung in zwei hufeisenförmige Biegungen über, deren erste in eine Kältemischung tauchte, um die schweflige Säure zu condensiren; die zweite, nicht so tief herabsteigende sollte die aus salpetersaurem Blei durch Destillation gewonnene rauchende Salpetersäure aufnehmen, und war zu dem Ende ihr nach aufwärts gerichteter freier Schenkel etwas ausgezogen und mit einem kleinen Trichter versehen. Hatte man nun in der ersten Krümmung genug condensirte schweflige Säure, so brachte man in die zweite eben so viel Untersalpetersäure, brach das doppeltgekrümmte Röhrenstück ab, schmolz das erste ausgezogene Ende zu, brachte das andere unter einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder und mengte beide Flüssigkeiten durch Schütteln. — Es trat keine merkliche Reaction ein, nur Spuren einer weisslichen Substanz bildeten sich, aber Alles verwandelte sich in Gasgestalt und die unverbundenen Gase traten in den Cylinder. — Schmolz man dagegen beide Enden zu, so dass sich kein Gas entwickeln konnte, so sah man, dass sich unter diesem Drucke die Flüssigkeit trübte und einen sich immer mehrenden gelblichweissen Körper absetzte, wobei eine Erwärmung um mehrere Grade statt fand. $\frac{9}{10}$ der Flüss. wurde auf diese Weise fest, nur eine kleine Menge grünlicher Flüss. blieb übrig, welche beim Oeffnen der Röhre unter einer Explosion und Entwicklung rother Dämpfe verschwand. Man thut daher wohl, dieses Oeffnen in einer Kältemischung vorzunehmen. — Die Untersuchung des festen Produkts hat ziemlich viele Schwierigkeiten.

Nach Oeffnung der Röhre schmilzt man dieselbe von Neuem zu und erwärmt den Inhalt im Oelbade auf 120°. Nun öffnet man wieder, lässt die durch die Wärme ausgetriebenen rothen Dämpfe entweichen und erhitzt langsam bis 217—230°, wo die Substanz schmilzt. Sie bildet eine gelbe wasserhelle Flüssigkeit, welche etwa bei der Temp. des siedenden Quecksilbers roth wird, ohne Veränderung destillirt und bei 217° zu einer anfänglich durchsichtigen, weissen, später undurchsichtig und zeisiggelb werdenden Masse erstarrt, die sich indessen bei noch niederer Temperatur wieder in glänzend weisse, seidenartige Büschelchen verwandelt. Die Krystalle der Substanz werden um so schöner, je schneller man die geschmolzene Masse (denn die Destillation ist behufs der Reinigung nicht nöthig) erkältete; sie scheinen regelmässige vierseitige Prismen zu sein. Man kann übrigens die wasserfreie Substanz ohne Gefahr in verschlossener Röhre schmelzen und durch Sublimation hin und her treiben. Hat sie Wasser angezogen, so ver-

hält sie sich anders. — Bei der Analyse ist die grösste Schwierigkeit, jeder Absorption von Feuchtigkeit vorzubeugen. Man schmilzt zu dem Ende die Substanz in einer verschlossenen Röhre, lässt sie bis in das ausgezogene Ende vorlaufen, bricht die Spitze ab und steckt sie in eine trockne, vorher gewogene Röhre, treibt dann durch Erwärmung einen Theil der Flüss. über, schmilzt hierauf beide Röhren schnell zu und bestimmt durch Wägung das Gewicht. — Um den Schwefel zu bestimmen, bricht man von einem solchen Röhrchen in wässriger Ammoniakflüssigkeit die Spitze ab, bedeckt das Glas und lässt das sich entwickelnde Stickstoffoxyd entweichen, verjagt hierauf den Ammoniaküberschuss und fällt die neutrale Flüss. durch Chlorbaryum. Der Niederschlag enthält nun schwefels. Baryt. — Für die Stickstoffbestimmung wendete man folgendes Verfahren an: In den Grund einer langen Röhre von grünem Glase brachte man viel reines kohlens. Bleioxyd, dann 7—8 Centim. lang frisch reducirtes Kupfer, darauf ein Röhrchen mit der Substanz, welches man nach dem Oeffnen mit Kupferspänen füllte und mit der Oeffnung nach hinten gerichtet einbrachte, hierauf 1—2 Centim. Kupferoxyd und endlich wieder 20—22 Centim. Kupfer. Die Röhre wurde mittels eines durchbohrten Korks mit einem Chlorcalciumrohre und dieses wieder mit dem unter den Quecksilberapparat führenden Rohre verbunden. Nun wurde das kohlens. Blei erhitzt, bis alles entweichende Gas vollständig durch Kali absorbirt wurde, dann zuerst das vordere, dann das hintere Kupfer zum Rothglühen gebracht und nun erst die Substanz selbst durch einige Kohlen erwärmt. Das Gas entwickelte sich fast augenblicklich. Zuletzt liess man wieder Kohlensäure durchströmen, bis dieselbe gänzlich von Kali absorbirt wurde. Das Wasser (dessen Menge ganz unbedeutend und nur zufällig war) fand sich im Chlorcalcium, der Stickstoff im Gasapparate. — In einem andern Versuche bestimmte man den Stickstoff auf folgende Weise: Man brachte eine bestimmte Menge der Substanz in den Hintergrund eines gewogenen Röhrchens, welches man dann rechtwinklich bog, auszog, zuschmolz und wog. Dann brach man die Spitze wieder ab, brachte in die Röhre etwas kaltes Quecksilber, liess dann das ausgezogene Ende unter einen Cylinder mit Quecksilber münden, und erhitzte dann mit einer Lampe die Substanz und das Quecksilber. Es entwickelte sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Stickstoffoxyd, während schwefels. Quecksilberoxyd zurückblieb. Das Gasgemenge wurde mit Kalium behandelt, welches ziemlich reines Stickstoffgas zurückliess. Nach diesen Versuchen besteht der Körper aus:

S	27,18		2	27,18
N	11,79	12,02	2	11,96
O	61,03		9	60,86
	100,00			100,00

hiernach wäre die Verbindung $= SO_2, N_2 O_4 + SO_3$ oder $2 SO_3 N_2 O_3$.

Die untersuchte Verbindung zerstört die Oberhaut und färbt sie gelb. Sie hat ein spec. Gew. $= 2,14$. An der Luft zieht sie Wasser an und entwickelt den Geruch nach Untersalpetersäure. In Wasser geworfen entwickelt sie viel Stickstoffoxyd, doch bleibt noch viel neben Schwefelsäure in der Flüss. zurück. Alkalien zersetzen die Substanz ebenfalls. Aetzbaryt wirkt nur in der Hitze; dann entwickeln sich rothe Dämpfe und schwefels. Baryt bleibt zurück. Trocknes Ammoniakgas verwandelt den Körper ohne sonstige Zeichen von Zersetzung oberflächlich in eine harte weisse Rinde. Leitet man es jedoch über die schmelzende Substanz, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung schwefelsaures Ammoniak. Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure zersetzen die Verbindung; Salzsäure giebt damit eine Gold auflösende Flüssigkeit. Conc. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; in der Wärme löst sie die Verbindung unzersetzt mit grünlichgelber Farbe (woran man die Gegenwart von Spuren dieser Verbindung in der Schwefels. erkennt); die Lösung destillirt unzersetzt über. Mit wenig Schwefelsäure entsteht eine feste, durchsichtige, grünlichgelbe Verbindung. Der mit Wasser oder mit Schwefelsäure verbundene Körper löst sich in allen Verhältnissen von Schwefelsäure; die Lösungen, welche fest werden, geben alle Krystalle von ähnlicher Form, die um so leichter schmelzen, je mehr sie Schwefels. enthalten, aber, einmal geschmolzen, ihrer Zähigkeit wegen erst bei weit niederer Temp. wieder erstarren. Die concentrirte schwefels. Auflösung färbt mit Indig in der Kälte eine grüne Lösung, die in der Wärme alle Nüanzen von rosa bis dunkelpurpurroth annimmt. — An der Luft zieht die reine Substanz Feuchtigkeit an und zersetzt sich oberflächlich. Dabei bildet sich freie Schwefelsäure und an die Stelle des entweichenden Stickstoffoxyds scheint ein gleiches Gewicht Wasser zu treten. In der Wärme erhält man dann eine Auflösung der Substanz in Schwefelsäure, ganz wie die beschriebenen.

Es ergiebt sich nun, dass $2 N_2 O_4 + 2 SO_2$ sich unter Abscheidung von $N_2 O_3$, welches, in Verbindung mit überschüssiger Untersalpeters., die grüne Flüss. bildet und beim Zerbrechen der Röhre mit Gewalt entweicht, zu dem beschriebenen Körper vereinigen. Es fragt sich aber, welche von den beiden angegebenen rationellen Formeln für diesen letzteren die richtigere sei. Gegen die erste lässt sich einwenden: 1) dass sich doch z. Th. Schwefelsäure gebildet hat, obgleich man die directe Verbindbarkeit von schwefliger Säure und Untersalpetersäure annimmt; 2) dass man dieselbe Verbindung auch durch Zusammenbringen der Elemente salpetriger Säure mit Schwefelsäure erhält, ohne doch füglich annehmen zu können, dass letztere durch

erstere z. Th. reducirt werde. — In ersterer Beziehung erinnert der Verf., dass die Verbindung SO_2, N_2O_4 eben so wenig ohne Schwefelsäure bestehen könne, als ROSE's Schwefelchlorid. In der That verbinden sich auch, bei Anwesenheit wasserfreier Schwefelsäure, schweflige S. und Untersalpeters. direct ohne Zersetzung. Wenn man in dem zu Anfange beschriebenen Apparate in der ersten Krümmung wasserfreie Schwefels. sich condensiren lässt, darauf etwas wasserfreie schweflige Säure bringt und den Versuch wie früher beschrieben beendigt, so findet die Vereinigung ohne Bildung von grüner Flüss. und salpetriger Säure statt; das Produkt hat aber ganz die früher beschriebenen Eigenschaften. — Uebrigens findet zwischen der wasserfreien Substanz und der wasserfreien Schwefelsäure vollständiger Isomorphismus statt, und man kann beide nicht unterscheiden. Nur die erste Formel kann es endlich erklären, warum sich die Substanz in allen Verhältnissen von Schwefelsäure auflöst und die Lösungen bis zu einer gewissen Gränze doch alle Krystalle absetzen. — Die früher von verschiedenen Chemikern untersuchten Krystalle sind solche Verbindungen der wasserfreien Substanz mit Schwefelsäurehydrat gewesen.

Wenn man, wie bei dem neuen Schwefelsäurefabrikationsverfahren, schweflige Säure, Salpetersäure und Wasserdämpfe zusammentreten lässt, so wird die Salpetersäure zersetzt, es bildet sich Schwefelsäure, welche sich in der ersten Vorlagsflasche condensirt; die zweite Flasche füllt sie mit rothen Dämpfen, auch schweflige Säure gelangt dahin und es setzen sich Krystalle darin ab, bis sich auch Schwefelsäure hier condensirt und durch Aufnahme der Verbindung fast ganz in eine schwach grünlichgelb gefärbte krystallinische Masse verwandelt.

Nach der alten Methode lässt man in eine Kammer, deren Boden mit Schwefelsäure bedeckt und welche immer mit Wasserdampf gefüllt ist, ein Gemenge von schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und atm. Luft (d. h. Untersalpetersäure in *statu nascenti*) einströmen. In diesem Falle bildet sich die beschriebene Verbindung nur, insofern sie Schwefelsäurehydrat vorfindet; im freien Zustande würde sie schon im Entstehungsmomente wieder durch das vorhandene Wasser zersetzt werden. In der That beruht nun auch der ganze Schwefelsäurefabrikationsprocess darauf, dass schweflige Säure und Untersalpetersäure sich continuirlich verbinden, die Verbindung stets sogleich wieder durch das Wasser in Schwefelsäure und Stickstoffoxyd zersetzt, das letztere aber durch die vorhandene Luft wieder in Untersalpetersäure verwandelt wird. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXXIII. Avr.* **1840.** *p.* **362 — 384.)**

Ueber den Benzoësäuregehalt des Guajakholzes, von F. Jahn.

Bekanntlich hat Righini aus der Guajakholztinctur durch Magnesia eine Guajaksäure abgeschieden, und Landerer will ebenfalls eine solche Säure als freiwilligen Absatz der Tinctur beobachtet haben. Beim Abdampfen des *Extr. lign. Guaj.* zeigt sich bekanntlich ein Benzoësäure ähnlicher Geruch. — Der Verf. ist der Ansicht, dass Landerer's Säure nur Guajakharz war. Righini's Säure konnte er, wie man weiterhin sehen wird, nicht erhalten. Auch gelang es auf keine Weise, selbst durch Behandlung des Holzes mit Alkalien, die Gegenwart von Benzoësäure im Holze unzweifelhaft darzuthun. Indessen scheint es gewiss, dass dieselbe, masquirt durch die Gegenwart eines flüchtigen, an der Luft sich verharzenden, wahrscheinlich mit Basen verbindbaren und dadurch die Reaction trübenden Körpers, doch in den alkalischen Auszügen vorhanden sei; vielleicht aber bildet sie sich erst durch Zerlegung dieses Körpers und ist im Holze nicht fertig vorhanden. — Die Versuche des Verf. sind folgende:

Das verwendete Holz war erst eine Quantität des gewöhnlich im Handel befindlichen, mit weisseren leichten Stücken (angeblich Splint) gemengten Holzes, dann aber auch wurde blos braunes schweres Holz, wie man dasselbe in besonderer Schönheit aus einer Materialhandlung in Nürnberg in geschnittenem Zustande erhielt, verwendet. Beide haben in den damit vorgenommenen Versuchen keinen bemerkenswerthen Unterschied gezeigt, aber es ist bekannt, dass letzteres ungleich reicher an Harz als das weissliche Holz ist.

Wenn man Guajakholz für sich mit Wasser der Destillation unterwirft, so erhält man ein wasserhelles Destillat, welches unangenehm krautartig riecht und an welchem erst, nachdem es einige Zeit gestanden hat, ein entfernt vanilleartiger Geruch bemerkbar wird. Spuren von ätherischem Oel konnten sonst nicht bemerkt werden, auch wurde Lackmus von diesem W. nicht verändert, und eben so wenig bemerkt man, dass Alkalien seine Farbe verändern.

Wenn Guajakholz mit Wasser unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt wird, so erhält man auch ein wasserhelles Destillat und eine Spur wenigstens von ätherischem Oel ist, als einzelne kleine Flöckchen in dem Wasser schwimmend, zu bemerken. Das Wasser besitzt ziemlich stark den eigenthümlichen Guajakholzgeruch, riecht aber ebenfalls unangenehm krautartig dabei; das zuerst übergegangene röthet Lackmus nicht, wohl aber das später destillirte. Das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Destillat verändert sich bei diesem Zusatz nicht in der Farbe, und das nach diesem Zusatz verdampfte Wasser hinterlässt zwar eine bräunlichgelb gefärbte Flüs-

sigkeit, aber diese giebt, wenn das überschüssige Natron durch einige Tropfen Essigsäure neutralisirt wird, mit Eisenoxyd- und Kupfersalzen keine Niederschläge, wenn auch die Flüssigkeit in diesem weitverdampften Zustande angenehm aromatisch riecht und die Auflösung des Silbersalpeters gelblichweiss, in kurzer Zeit als schwarzer Niederschlag zu Boden fallend, dadurch getrübt wird.

Wird nun aber Guajakholz mit einem Alkali, z. B. Kalkmilch, gekocht (in welchem Falle kein Ammoniakgehalt — wenn der Versuch in einer Destillirblase gemacht wird — in dem Destillat zu erkennen ist), die Flüss. von überschüssigem Kalk und den dadurch unlöslich zurückgehaltenen Theilen durch Absetzenlassen und Filtriren gesondert und die gelöste Flüssigkeit mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so erhält man schon ein etwas mehr aromatisch riechendes Destillat, an welchem nebenbei zwar auch ein etwas branstiger und krautartiger Geruch zu bemerken ist, aber das Destillat erscheint trübe, später wird es wieder klar und es reagirt sowohl das zuerst, wie das später abgetropfte Wasser deutlich sauer. Wird ein Theil dieses Wassers mit Natron gemischt, so dass letzteres etwas im Ueberschuss vorhanden ist, so färbt sich die Flüssigkeit gelblich oder grünlichgelb, welche Färbung durch weitern Zusatz von diesem Wasser, so dass das Alkali neutralisirt wird, wiederum verschwindet, ohne dass aber eine Trübung in einem oder dem andern Falle entsteht. Beim Verdampfen des in solcher Weise neutral gemachten Wassers trübt sich dasselbe indessen etwas und färbt sich bei weiterm Verdampfen nur mehr braun. Die bis zu einem kleinen Volumen verdampfte Flüssigkeit reagirt dann wieder etwas alkalisch, wird sie nach Neutralisation dieses Alkaliüberschusses mittels Essigsäure von den trübenden Theilen abfiltrirt (welche in einer harzigen Substanz bestehen) und mit Reagentien geprüft, so zeigt sich, dass sie mit Eisenchlorid einen röthlichgelben, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünlichblauen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen flockigen (nach mehren Stunden) braun und schwarz sich färbenden Niederschlag giebt, welches sichtbare Anzeichen von Benzoës. oder einem verwandten Körper sind.

Die Flüssigkeit, welche nach Abdestillation des Wassers aus einem in der geschilderten Weise mit Kalk und Schwefelsäure behandelten Guajakholzabsud nach Absatz des ausgeschiedenen Gypses und des damit zugleich gefällten Harzes (von welchem aber der Kalk wenig zurückhält) übrig bleibt, riecht angenehm vanillenartig und sieht trübbraun aus. Sie zeichnet sich, wie das davon abdestillirte Wasser, dadurch aus, dass Zufügung von freiem Alkali eine grünlichgelbliche Farbe hervorruft, wobei sich die Flüssigkeit mehr aufklärt, während diese Färbung beim Neutralisiren derselben mit einer Säure unter Trübwerden der Flüssigkeit wieder verschwindet. Sie wurde,

indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natron zugab, bis deutliche alkalische Reaction eintrat, bis zu einem geringen Volum verdampft, dann filtrirt, wiederholt bis zum Kochen erhitzt und mit Schwefelsäure übersättigt, aber die heisse, klar abfiltrirte Flüssigkeit setzte selbst nach mehren Tagen keine Krystalle von Benzoësäure ab, sondern noch weiter verdampft, schied sich auf ihrer Oberfläche eine schwarzbraune Haut ab, und die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit bedeckte sich aufs Neue mit dieser Haut, je weiter verdampft wurde. Mit ihr sonderten sich zuletzt kleine Krystalle ab, diese bestanden in kleinen Nadeln und man glaubte, sie dem grössten Theile nach für Benzoësäure halten zu dürfen. Auch lieferte die Flüssigkeit, wenn man diese Absätze mit Wasser auskochte und abfiltrirte, mit den eben angeführten Reagentien dieselben auf Benzoësäure deutenden Niederschläge. Bei näherer Untersuchung fand sich, dass noch eine beträchtliche Menge von Schwefels. in der Flüssigkeit vorhanden war, und als man versuchte, die krystallinische Masse im Platinlöffel zu verflüchtigen, so verbreitete sie zwar einen angenehm aromatischen, dem Storax ähnlichen Geruch, indem sie sich schwärzte; bei weiterer Erhitzung wurde sie aber wieder weiss und ihre Menge verringerte sich nur wenig, worauf sich dieser Rückstand als schwefelsaures Natron auswiess.

Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn Guajakholz statt mit Kalkmilch mit einer Auflösung von kohlens. Natron behandelt wird. Setzt man einem in solcher Weise gefertigten Absud bis zur sauren Reaction Schwefelsäure hinzu, so erhält man indessen einen sehr starken Niederschlag von weissgelbem Harz. Wird nun die Flüssigkeit noch heiss von diesem Harze abfiltrirt und entweder für sich oder unter Sättigung mit kohlens. Natron (um die Benzoësäure nicht zu verflüchtigen) verdunstet, und für letzteren Fall gegen das Ende des Verdampfens wieder mit freier Schwefelsäure begabt, so erhält man ebensowenig rein ausgeschiedene Benzoësäurekrystalle, wohl aber einen sich eben so wie vorhin verhaltenden, durch den auch hier wieder hervortretenden, unlöslich werdenden Körper, braun oder schwarz gefärbten Krystallabsatz mit angenehm aromatischem Geruch.

Nahm man zur Sättigung des freien Kalks und zur Trennung der vermuthlich damit verbundenen Benzoësäure (wenn nämlich Guajakholz mit Kalkmilch gekocht worden ist) statt der Schwefelsäure — Salzsäure, so war man auch nicht glücklicher.

Ein spirituöser Guajakholzauszug lässt, wenn starker Alkohol dazu genommen und sehr weit verdampft wird, und selbst da nicht vollständig, alles Harz aus seiner Auflösung sich absondern. Ist nun noch Weingeist in einem solchen Auszuge, so bleibt auch mehr oder weniger Harz gelöst; wenn dann nach unvollkommnem Verdunsten des Alkohols und nach Absonderung des

theilweise geschiedenen Harzes **Magnesia** zugefügt und wieder verdunstet wird, während man Schwefelsäure zusetzt, so scheidet sich auch wiederum Harz aus, indem der Alkohol immer mehr aus der Flüssigkeit schwindet. In dem in solcher Weise entstandenen Absatze hat der Verf. aber nichts Krystallinisches erkennen können, und eben so wenig ist er im Stande gewesen, durch Wiederauflösung desselben in Alkohol und Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle zu erhalten. — Wird eine solche Guajakholztinctur aber unter Zusatz von Wasser verdampft, wodurch sämmtliches Harz daraus gefällt wird, so erhält man, wenn die Flüssigkeit heiss abfiltrirt wird, ein beim Erkalten sich nur wenig gelbtrübendes Filtrat, welches dann beim Zusatz von Magnesia sich eben so wie durch Natron oder Kalk höher gelb färbt, bei der Uebersättigung mit Schwefelsäure sich wieder mehr entfärbt, aber es entsteht beim Erkalten kein auf Benzoësäure deutender Niederschlag, und die nun weiter verdampfte Flüssigkeit liefert dieselben braunen Absätze, hier mit Bittersalzkrystallen durchwachsen.

Wenn man nun versucht, diese in einer oder der andern Weise erhaltenen Absätze dadurch zu reinigen, dass man dieselben in kochendem Wasser löst oder auskocht, wodurch sich das in der Kälte festgewordene Harz erweicht und die in demselben eingeschlossenen Krystalle an das Wasser abgiebt, so erhält man zwar eine weniger als vorhin gefärbte Flüssigkeit, aber aus der heiss filtrirten und nun erkaltenden Auflösung schiessen keine der Benzoësäure ähnlichen Krystalle an. Die Flüssigkeit trübt sich zwar, aber das dadurch entstehende Sediment besteht wiederum in einer harzigen Substanz, die sich in Alkohol löst und an welcher keine auf Benzoësäure deutende Reaction bemerkt wird. Die übergehende Flüssigkeit sieht blass braungelb aus, aber wenn sie verdampft wird, um sie zu concentriren, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie sie im Vorigen beschrieben sind. Die Flüss. färbt sich nämlich immer mehr braun und eine neue Menge von Harz überzieht dieselbe in Form eines Rahms, mit welchem zugleich Krystalle wie früher sich absondern. Eine wiederholte Auflösung liefert dasselbe Resultat, so dass es wegen dieses fortwährenden Verharzens des eigenthümlichen Extractivstoffs nicht möglich ist, die Krystalle rein von andern Beimischungen zu erhalten, und das wiederholte Auflösen und Verdampfen, wobei sich immer ein stark aromatischer vanillenartiger Geruch entwickelt, bringt den Nachtheil, dass die Reaction der Flüssigkeit auf Eisenchlorid und Kupfervitriol, wozu natürlich immer erst die freie Säure der Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt werden muss, nach und nach verschwindet, indem jedenfalls die geringe Menge an Benzoësäure, wie dies schon von mehrern Chemikern in andern Fällen beobachtet worden ist, sich beim Verdampfen des Wassers mit verflüchtigt.

Nimmt man statt des Wassers zur Reinigung Alkohol, so bleiben natürlich die Gyps-, Glaubersalz- und Bittersalzkrystalle zurück, aber man bekömmt dann eine, wegen des aufgelösten Harzes, stark braungefärbte Flüss., welche das Eigenthümliche hat, dass ein Theil des Harzes, wenn man auch Anfangs sogleich Wasser zufügt, um dessen Sonderung zu bewirken, nach dem Verdampfen des Alkohols jedenfalls unter Mitwirkung des in der Mischung befindlichen Extractivstoffs gelöst bleibt und die Auskrystallisation der Benzoësäure verhindert, aber auch die extractiven Beimischungen schienen der Absonderung der Benzoësäure aus der Flüssigkeit entgegen zu wirken. Sucht man eine alkoholische Auflösung ohne Zusatz von Wasser durch Verdampfen zu concentriren, um die Ausscheidung von Benzoësäure zu befördern, so sieht man hier weder in einem noch dem andern Grade des Verdampfens Benzoësäure in Krystallen sich ausscheiden, selbst wenn die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit tagelang bei Seite gesetzt wird. Sehr weit verdampft nimmt sie dann Syrupsconsistenz an, bleibt aber klar und trocknet zuletzt gleich einem andern Extracte mit Harzgehalt zu einer sich in der Wärme erweichenden, in der Kälte aber brüchig und spröde werdenden Masse aus; das Schlimmste ist aber auch hier, dass man solche Flüssigkeiten eben so wenig lange kochen oder mehrmals auflösen und verdampfen darf, ohne die Substanz, welche die Eigenschaften der Benzoësäure zeigt, aus dem Auflösungsmittel zu verlieren.

Da in andern Fällen unreine Benzoësäure durch Salpetersäure von fremden Beimischungen gereinigt werden kann, ohne dass die Benzoësäure durch die Salpetersäure zerstört werden soll, so versetzte man einen Theil eines solchen krystallinischen Absatzes, nach seiner Wiedererweichung durch kochendes Wasser mit Salpetersäure. Die Flüssigkeit färbte sich anfänglich mehr braun und es löste sich in der Säure auch jener in Wasser unlösliche Antheil von Harz, indem er, soweit er zunächst nur mit den Dämpfen der S. in Berührung kam, blaugrün anlief, welche Färbung aber verschwand und nicht wieder erschien, als die Säure selbst ihn benetzt hatte (woraus seine Identität mit dem gewöhnlichen Guajakharz hervorgeht), nach fortgesetzter Erwärmung verschwand die braune Farbe der Flüssigkeit, indem sich reichlich Salpetergas entwickelte, und diese blieb fast gänzlich klar und nur wenig goldgelb gefärbt zurück. Nach 2 Tagen hatten sich kleine reine spiessige Krystalle darin gebildet, sie bestanden aber bei weiterer Prüfung in nichts als Gypskrystallen und in der Flüssigkeit selbst war alle Reaction auf Benzoësäure, auch der angenehm aromatische Geruch derselben verschwunden.

Den bei Behandlung mit kohlensaurem Natron erhaltenen Krystallabsatz unterwarf man einer Reinigung mit Kohle. Die Flüssigkeit verlor, nachdem sie eine Viertelstunde gekocht worden war, den eigenthümlichen Geruch zwar

wenig nur, und nach dem Filtriren sah sie etwas weniger gefärbt aus, allein beim weitern Verdampfen, um daraus Krystalle zu erhalten, färbte sie sich wiederum braun, und es war sichtbar, dass hierdurch die fremden Beimischungen nicht entfernt werden konnten. — Auch wurde noch eine Reinigung mittels essigs. Bleies versucht, allein mit dem benzoës. Blei fielen zugleich die übrigen extractiven Beimischungen, indem sich eine solche Auflösung völlig entfärbte, nieder. Nach der Behandlung des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff erhielt man zwar eine fast wasserhelle Flüssigkeit, allein sie färbte sich wieder während des Verdampfens und bei weiterer Concentration musste man die Bemerkung machen, dass auch hier alle Reaction auf Eisenchlorid und Kupfersalz verschwunden war.

Wenn das Harz, welches man erhält, wenn ein Guajakholzabsud mit Natron gekocht und die hierbei erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure präcipitirt wird, mit Aetzlauge behandelt wird, so erhält man Flüssigkeiten, welche mit Eisensalzen bläulichschwarze, mit Kupfersalzen lichtgraugrüne, erst nach einiger Zeit besonders hervortretende, mit salpeters. Silber sogleich dunkelblauschwarze Niederschläge liefern.

Trotz dieser Resultate glaubt der Verf. doch nach folgenden Versuchen bestimmt an die Gegenwart der Benzoësäure in den alkalischen Auszügen und deren Absätzen.

Wenn man die Absätze der Sublimation unterwirft, nachdem man sie von wässriger Feuchtigkeit durch längeres Verweilen an einem mässig warmen Orte befreit worden waren, so erscheint ein deutlicher, wenn auch schwacher Anflug von sublimirter Benzoësäure in spiessigen, aber federartig anliegenden Krystallen. Die an dem obern Theile des Glases angeflogenen erscheinen fast weiss, die tiefer unten anliegenden sind mit einer gelben, noch weiter hinabwärts braunen — wie es scheint brenzölartigen — Substanz verunreinigt. Die kleine Menge dieser reineren Krystalle, welche sich leicht in etwas erwärmten Alkohol lösten, liefern mit etwas kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Eisenchlorid, Kupfer- und Silbersalzen ganz solche Niederschläge, wie sie reine benzoës. Salze hervorbringen; aber die übrigen, bräunlich gefärbten verhielten sich schon anders, sie gaben bei der Neutralisation mit Alkali, wenn etwas zuviel von letzterem zugefügt wurde, durch die entstehende eigenthümliche gelbe Färbung den Ausweis, dass der die Benzoësäure in allen ihren Auflösungen (selbst in dem Destillate des Guajakholzes) begleitende Stoff auch hier wieder vorhanden sei.

Wurde nun in einem Gegenversuche eine verdünnte Harzauflösung (Auflösung des erwähnten künstlich erhaltenen Guajakharzes in Aetzkalilauge, soviel sich darin lösen wollte) mit reinem benzoësauren Natron gemischt und diese Mischung mit den erwähnten Reagentien geprüft, so erhielt man Nie-

derschläge, welche bei gewissen Verdünnungsgraden dieser Zumischung in hohem Grade denjenigen ähnlich waren, die aus den ofterwähnten Flüssigkeiten erhalten wurden. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 279 — 294.)

Ueber einen neuen Jodkohlenwasserstoff, von Johnston.

Wenn Steinkohlengas langsam über reines Jod geleitet wird, so wird dieses feucht und zum Theil in eine braune Flüssigkeit verwandelt, welche mit kohlensauren Alkalien aufbraust und dadurch die Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure zeigt. Nach einigen Stunden schiessen farblose prismatische Krystalle aus dem Jod an, bedecken das Innere des Gefässes und endlich wird das Ganze in eine Mischung von verschiedenen Verbindungen verwandelt, welche eine olivenfarbige Substanz bildet, mit der zum Theil die Seiten des Gefässes dick belegt sind und die zum Theil mit der dunkeln Flüss. auf dem Boden eine schmierige Masse ausmacht. Die Flüssigkeit enthält freies Jod und Jodwasserstoff. Wird sie von dem festen Theile mit Alkohol ausgewaschen und mit Aetzkali neutralisirt, so giebt die Auflösung einen gelben Niederschlag, welcher aus einem Gemisch von Faraday's Jodkohlenwasserstoff (H_4 C_2 J_2) und Jodformyl (Jodoform H_2 C_2 J_6) besteht. Wird das feste Produkt der Luft ausgesetzt, so verliert es seine schmierige Beschaffenheit. Wird es auseinander gebrochen und unter dem Mikroskope untersucht, so erscheint es als eine Masse farbloser Prismen (H_4 C_4 J_2), welche mit einer andern Substanz gemischt ist, die amorph ist und eine dunkelgrüne, fast schwarze Farbe besitzt. Alkohol scheidet die erstere ab, oder sie verflüchtigt sich, wenn die Mischung der Luft ausgesetzt wird, wobei die dunkelgrüne Substanz fast rein zurückbleibt.

Dies ist die Wirkung in verschlossenen Gefässen, welche blos mit einer kleinen Oeffnung versehen sind, um den Gasstrom sehr langsam heraus zu lassen. Da aber diese drei Verbindungen alle sehr flüchtig sind, so ist leicht zu begreifen, wie blos die feste dunkelgrüne, fixe Substanz erhalten werden kann, wenn das Jod in ein offnes Gefäss gebracht und ein Strom von Kohlengas auf dasselbe geleitet wird. Auf diese Weise wurde sie zuerst von Kemp zu Edinburgh erhalten.

Diese Substanz besitzt eine dunkelolivengrüne Farbe, ist geschmacklos, hat einen geringen Naphthageruch, ist bröcklig und besitzt eine Dichtigkeit von etwa 0,95. Sie ist unlöslich in Wasser und in siedendem Alkohol und Aether. Mit heisser Salpetersäure behandelt wird sie gelb und löst sich auf. Mit Salzsäure, sowohl in Gasform als in flüssigem Zustande, erleidet sie keine Veränderung. Durch Schwefelsäure wird sie in der Hitze zersetzt.

Sie wird schwarz und giebt Joddampf und schweflige Säure ab und lässt eine sehr voluminöse Kohle zurück. Trocknes Chlor verändert ihre Farbe langsam ins Dunkelbraune. Wird sie zuvor mit Alkohol befeuchtet, so wird sie durch die Wirkung des Chlors gelb. In heissen Auflösuugen von kohlensauren Alkalien wird sie zum Theil unter Abscheidung von Jod zersetzt, aber ihre Farbe bleibt unverändert. Bis 212° F. erhitzt, nimmt sie langsam, aber merklich an Gewicht ab, unter Entwickelung von Naphthageruch und einer geringen Menge von Jod. Bei einer höhern Temperatur giebt sie eine flüchtige brennbare Flüssigkeit ab, welche der Naphtha gleicht und mit vielem Rauch verbrennt; bei grösserer Zunahme der Hitze erscheint Joddampf in grosser Menge, welcher die Naphtha (?) dunkelbraun färbt, und eine voluminöse glänzende Kohle bleibt zurück. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich unter den Produkten auch Jodwasserstoffsäure befindet.

Die Substanz gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd folgende Resultate:

C	55,490	30 =	2293,110	55,667
H	6,346	40 =	249,592	6,059
O	38,164	1 =	1578,290	38,274
	100,000		4120,992	10,0000

Die grüne Farbe dieser Verbindung geht, wenn sie durch Wasser verdünnt und der Wirkung des Chlors unterworfen wird, langsam in die braune über. Die Wirkung erfolgt aber weit schneller und vollständiger, wenn das Jodid fein gepulvert, in Alkohol vertheilt und der Wirkung eines Stromes Chlor unterworfen wird. Bei dieser Behandlung nimmt sie schnell eine glänzende gelbe Farbe an, verbindet sich mit dem Chlor und tritt das Jod der darüber stehenden Flüssigkeit ab, in der man es leicht erkennt.

Man unterwarf einen Theil der auf diese Weise bereiteten Substanz einer Analyse, nachdem man sie mit Alkohol gewaschen und bei 212° F. getrocknet hatte. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre gab sie kein Jod ab.

C	61,55	30 =	2293,11	62,13
H	5,98	34 =	212,15	5,75
Cl	24,12	2 =	885,30	23,99
O	8,35	3 =	300,00	8,13
	100,00		3690,56	100,00

Die in der obigen empirischen Formel enthaltenen Elemente können rationelle Anordnungen erhalten. Am wahrscheinlichsten ist es fast, h der Anschauungsweise von **Berzelius** als ein Oxychlorid von C_{15} nzusehen, nämlich $C_{15}\ H_{16}\ Cl_4 + C_{15}\ H_{16}\ O_2$ + aq. *(Journ. Chem. XXI. S. 115—124.)*

Ueber die Einwirkung des Glases auf Metalle, von G. Knox.

In einem kürzlich erschienenen Werke über die Glasfabrication wird ein Versuch von Guyton Morveau erwähnt, bei dem 6 p. c. Kupferfeile mit zerstossenem Glase gemengt und geschmolzen worden war, worauf es eine durch die ganze Masse gleichförmig verbreitete rothe Farbe annahm, welche so dunkel war, dass sie das Glas beinahe undurchsichtig machte.

Anfangs glaubte der Verf., dass die rothe Farbe von der wirklichen Auflösung des metallischen Kupfers herrühre, indem sich die in der Masse befindlichen Kupferkügelchen nach dem Erkalten aus dem aufgelösten Zustande abgesetzt hätten. Um sich darüber aufzuklären, mengte er Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Wismuth, Antimon, Zinn, Gold, Platin, alle sehr fein zertheilt, mit gepulvertem Glas in verschiedenen Verhältnissen, und fand, dass Glas beim Mengen mit Eisenfeile fast eben so viel Eisen oxydirt und auflöst, wenn es damit im metallischen Zustande, als wenn es damit als Oxyd gemengt wird. Vom Kupfer wird nur eine kleine Menge oxydirt und aufgelöst, indem es dem Glase eine grüne Farbe ertheilt, während der Ueberrest durch die ganze Masse als Kupferkügelchen und rothe Streifen verbreitet zurückbleibt, welche wahrscheinlich Oxydul sind, während vom Blei (gegen dessen Oxyd das Glas eine starke Verwandtschaft hat) sich nur ein kleiner Theil oxydirt, wenn es damit im metallischen Zustande gemengt wird, indem der Ueberrest als Kügelchen durch die ganze Glasmasse verbreitet ist. Zinn, Antimon und Wismuth werden leichter oxydirt und lösen sich leichter auf als Blei. Gold giebt dem Glase beim Schmelzen damit eine hellgrüne Farbe, welche desto dunkler wird, je mehr sich verhältnissmässig Kieselerde in dem Glase befindet, indem eine dunklere Farbe mit dem doppelt-kieselsauren als mit dem einfach-kieselsauren Kali entsteht und eine noch dunklere bei Anwendung von deutschem Glase (welches eine grosse Menge Kieselerde enthält). Goldkügelchen sind (wie beim Blei und Kupfer) durch die ganze Masse verbreitet. Wird die Hitze gesteigert und der das Gold enthaltende Schmelztiegel einige Stunden in dem Ofen gelassen, so nimmt das Glas eine blassrothe Farbe an, die es durch das Goldoxydul erhält. Wird Platinschwamm mit Glas geschmolzen, so sinkt er wegen seiner Unschmelzbarkeit auf den Boden des Tiegels. Wenn man Holzkohle mit Glas erhitzt, so wird eine grosse Menge oxydirt, während der Ueberrest das Aussehen eines mechanischen Gemenges hat.

Da die durch das Schmelzen der Metalle mit Glas erhaltenen Farben in vielen Fällen von denen abweichen, welche bei Anwendung ihrer Oxyde erhalten werden und das matte undurchsichtige Aussehen haben, welches bei altem Glase so merkwürdig ist, so führte dies auf die Annahme, dass die Alten keine jetzt unbekannte Farbesubstanz anwandten, sondern dass sie die

Metalle entweder im metallischen Zustande, als Feilspäne, oder doch in einem unvollkommenen Zustande von Oxydation anwandten. Um über die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu entscheiden, wählte der Verf. 3 Exemplare von Mosaikglas aus, welche Klaproth analysirt hat, und indem er statt der Oxyde die Metalle in einem fein zertheilten Zustande in demselben Verhältnisse anwandte, erhielt er gefärbtes Glas von fast derselben Farbe wie die Mosaiks, während die bei Anwendung der Oxyde erzeugten Farben nicht allein ganz verschieden, sondern das Glas auch hell und durchsichtig war.

Ein Glas von lebhaft kupferrother Farbe, das durchsichtig und sehr glänzend war, enthielt in 200 Gr. 142 Kieselerde, 28 Bleioxyd, 15 Kupfer, 2 Eisen, 5 Thonerde, 3 Kalk.

Ein anderes von einer hellen Grünspanfarbe enthielt in 200 Gr. 130 Kieselerde, 20 Kupferoxyd, 15 Blei, 7 Eisen, 13 Kalk, 11 Thonerde.

Ein Exemplar von blauem Glase enthielt in 200 Gran 163 Kieselerde, 19 Eisenoxyd, 1 Kupferoxyd, 3 Thonerde, $\frac{1}{2}$ Kalk. (*J. f. pr. Ch. XX. S.* 503—505.)

Kleinere Mittheilungen.

Der weisse Präcipitat der *Ph. Bor.*, durch Zersetzung des Alembrothsalzes mit kohlens. Natron erhalten, ist auch von Duflos untersucht worden. Er entwickelt bei 180° Ammoniak und giebt ein weisses Sublimat, bei 300° schmilzt er zu einer gelblichen Flüss. Das bei 135° getrocknete Präparat lieferte 98,5 p. c. Chlorsilber = 24,3 Chlor, 80,75 Schwefelquecksilber = 69,5 Quecksilber, 51,8 Chlorplatinammonium = 3,9 Ammoniak; ist das übrige Wasser, so entspricht dies, wenn das Wasser nicht als solches vorhanden angenommen wird, der Formel $2\,Hg\,Cl_2 + Hg\,O + N_2\,H_8\,Cl_2$. Dieses Präparat ist also von dem mit Ammoniak erhaltenen gewiss verschieden, wie auch Geiseler und Kane gezeigt haben. Man erhält dasselbe Präparat, wenn man in der Vorschrift der *Ph. Bor.* kohlensaures Ammoniak dem kohlensauren Natron substituirt. (*Arch. der Pharm. XXIII. S.* 311 — 312.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



31. October 1840. **№. 45.**

Redaction: *Dr.* **A. Weinlig** und *Dr.* **E. Winkler.**

FRÉMY über pektische Säure.

Folgende Abhandlung ist in Folge einer von der Pariser *Soc. de Pharmacie* gestellten Preisfrage über die Umwandlung des Pektins in pektische Säure entstanden, und hat den Preis davon getragen. Sie erstreckt sich besonders auch auf die Entstehung des Pektins beim Reifen der Früchte. Es ist zu bedauern, dass der Verf. MULDERS Arbeiten über das Pektin nicht gekannt zu haben scheint.

Es ist allgemein bekannt, dass gewisse Früchte, wie die Birnen, die Aepfel, die Johannisbeeren u. s. w., eine grosse Menge einer gummi-gallertartigen Substanz enthalten, welche von BRACONNOT entdeckt und Pektin genannt wurde.

BRACONNOT gab ein sehr einfaches Verfahren zu seiner Bereitung an, welches FR. gleichfalls angewendet hat.

Es besteht darin, dass man einige Zeit Saft von Obst, z. B. von Aepfeln, kocht, bis eine stickstoffhaltige Substanz gerinnt, welche Pflanzeneiweiss genannt worden ist. Wenn man sich völlig überzeugt hat, dass die Flüssigkeit nichts mehr durch das Kochen giebt, so behandelt man dieselbe mit Alkohol, welcher das Pektin fällt. Dieses reisst aber sehr beträchtliche Mengen von Zucker und Aepfelsäure mit sich nieder. Das Pektin muss von Neuem behandelt, in Wasser aufgelöst und durch Alkohol gefällt werden. Man scheidet es endlich, nach mehrern Behandlungen dieser Art, von allen fremdartigen Substanzen ab, mit denen es in den Früchten vermischt sein kann.

Das Pektin zeigt alsdann folgende Eigenschaften: Es ist weiss, in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Dieser fällt es aus seiner wässrigen Auflösung in Gestalt einer durchsichtigen Gallerte. Es ist ganz ohne Geschmack und hat keine Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es ist nicht flüchtig, zersetzt sich durch die Wärme, indem es kein bestimmtes flüchtiges Produkt giebt, sondern einen starken Geruch nach verbrannter Weinsteinsäure verbreitet. Wenn man eine wässrige Auflösung des Pektins bis zur Trockne abdampft, kann man es leicht in durchsichtigen Platten ablösen. Fr. bemerkte, dass das Pektin sich leicht mit dem Bleioxyd verbinden und ein Salz geben kann, welches sich vollkommen reinigen lässt und das noch Pektin enthält, denn man kann es durch Schwefelwasserstoff, oder noch besser durch Schwefelsäure daraus erhalten. Wenn man dieses Salz verbrennt, so halten die Produkte der Verbrennung nicht die geringsten Mengen von Kalk zurück, was ganz augenscheinlich beweist, dass das Pektin im reinen Zustande damit verbunden ist. Das Bleisalz diente dazu, die Zusammensetzung des Pektins zu bestimmen.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

C	43,3	43,5	24	43,20
H	5,2	5,1	34	5,02
O	51,5	51,4	22	51,78
	100,0	100,0		100,00

Die so eben angegebenen Analysen wurden mit Pektinverbindungen angestellt, welche durch Behandlung einer Auflösung von Pektin mit neutralem essigsauren Bleioxyd bereitet waren. Aber das in diesem Falle niederfallende Salz ist kein Salz von constanter Zusammensetzung. Wenn man eine Auflösung von Pektin nach dem zuvor angegebenen Verfahren bereitet und sie sogleich mit neutralem essigsauren Bleioxyd zusammenbringt, so erfolgt kein Niederschlag. Lässt man aber einige Tage das Pektin in Auflösung im Wasser, so nimmt es alsdann die Eigenschaft an, einen Niederschlag mit neutralem essigsauren Bleioxyd zu bilden.

Dieses Salz enthält 15,6 p. c. Bleioxyd. Man liess dasselbe Pektin eine Stunde in Wasser kochen und fällte es nachher durch neutrales *essigs.* Bleioxyd. Der Niederschlag enthielt 16,5 p. c. Bleioxyd. Man stellte dieselbe Pektinauflösung mehrere Tage lang hin, und behandelte sie dann mit essigsaurem Bleioxyd. Das Salz enthielt nun 22,8 Bleioxyd. So übt also das Wasser ohne Zweifel eine merkliche Wirkung auf das Pektin. Es ändert die Sättigungscapacität desselben, welche dabei so lange zunimmt, bis sie einen festen Punkt erreicht hat, welches der Fall ist, wenn sie 24,6 p. c. Bleioxyd aufnehmen kann.

Um Gewissheit über die Sättigungscapacität des Pektins zu erhalten, kochte man Pektin sehr lange Zeit in destillirtem Wasser und fällte es nachher mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag enthielt 49 p. c. Bleioxyd. Diese Zusammensetzung kommt genau mit der eines doppelt-basischen Pektinbleioxyds überein; denn wenn man die Zusammensetzung des neutralen Pektinbleioxyds durch die Formel $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + PbO$ darstellt, so giebt die Theorie 24,6 p. c. Bleioxyd. Das doppelt-basische Pektinbleioxyd würde zur Formel haben $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 2\ PbO$, was 49,2 p. c. Bleioxyd gäbe.

Es ist wahrscheinlich, dass beim Acte der Vegetation die Säuren durch eine Reihe von intermediären Zuständen gehen, in denen die Sättigungscapacität veränderlich ist. Der Einfluss des Wassers, welches diese Modificationen bewirkt, lässt sich sehr leicht begreifen, und die Thatsachen, welche in den letzten Zeiten bei den organischen Säuren und der Phosphorsäure beobachtet worden sind, haben darüber Rechenschaft gegeben.

So nimmt also das Pektin, welches man in Wasser kocht, oder welches man mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur zusammenlässt, zunehmende Mengen von Wasser auf, wie die immer zunehmende Sättigungscapacität anzeigt. Wenn es möglich gewesen wäre, das Pektin zu isoliren, welches in Wasser verschiedene Zeit lang gelassen worden war, so ist nicht zu zweifeln, dass man darin verschiedene Mengen von Wasser gefunden hätte.

Einige Chemiker haben geglaubt, dass der in den Früchten vorkommende Zucker von der Wirkung herrühren könnte, welche die Säuren auf das Pektin äussern.

Offenbar könnte diese Umwandlung, wenn sie stattfände, nur von derselben Art sein wie die, welche die Säuren auf das Gummi und die Stärke äussern. Denn die Zusammensetzung des Pektins wird nicht durch Kohle und Wasser dargestellt. Aber Stass und Piria haben in ihren Arbeiten über das Salicin und Phloridzin gezeigt, dass gewisse organische Substanzen unter dem Einflusse der Säuren mehrere verschiedene Produkte erzeugen können, unter welche man den Traubenzucker rechnen muss. Das Pektin könnte dazu gehören.

Man kochte daher Pektin mehrere Stunden mit den Säuren, welche man in den Früchten findet, und selbst mit Schwefelsäure, und konnte das Pektin niemals in Zucker umwandeln.

Um zu beweisen, dass ein gewisses Verhältniss zwischen der gallertartigen Substanz der Früchte und dem in ihnen enthaltenen Zucker besteht, hatte man eine Thatsache angeführt, welche unbestritten ist, dass nämlich das gekochte Obst merklich zuckerhaltiger sei als das ungekochte, und das in dem Maasse, wie sich die zuckerhaltige Substanz entwickele, die gallert-

artige verschwinde. Der Verf. weiss aber nach den von ihm angestellten Versuchen, dass die Menge des in einer Frucht enthaltenen Pektins grösser ist nach dem Kochen. Der Saft hat zwar nicht mehr die Eigenschaft, zur Gallerte zu gerinnen, diess hängt aber durchaus nicht von der gummiartigen Substanz ab, die, wie man angiebt, unter dem Einflusse der Säuren zerstört werden soll, sondern von dem Pflanzeneiweiss, welches bei Anwesenheit von Pektin bewirkt, dass die Flüssigkeiten zu einer Gallerte gerinnen und das endlich durch die Wärme gerinnt. Wenn das Pektin von dem Eiweissstoffe gereinigt und befreit worden ist, so giebt es eine klebrige und sehr dicke Auflösung, die aber nicht zu Gallerte gerinnt.

Eine nicht sehr concentrirte Auflösung von Pektin wandelt sich bei der Behandlung mit Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit in die Reihe von Säuren um, welche nach einander die Namen Aepfelsäure, Hydroxalsäure und Zuckersäure erhielten, welche Thaulow kürzlich untersucht hat und welche ihm zufolge eine einzige Säure ausmachen, welche die Eigenschaft besitzt, Salze mit 5 At. Basis zu bilden, bei denen die Basis nach und nach durch äquivalente Mengen Wasser ersetzt werden kann. Kocht man das Pektin lange Zeit mit einem Ueberschusse von Salpetersäure, so giebt es gewisse Mengen von Schleimsäure.

Braconnot behauptete zuerst, dass das Pektin die Eigenschaft *habe*, sich unter dem Einflusse der Basen in pektische Säure umzuwandeln. Schon Thénard hatte in seinem Werke, so wie Dumas in dem letzten Bande seiner Chemie, die Meinung geäussert, dass die Erzeugung der pektischen Säure von einer isomerischen Modification des Pektins herrühren könnte. Behandelt man eine Auflösung von ganz reinem Pektin mit einem Ueberschusse von Kalkwasser, so bildet sich, wie Braconnot angegeben hat, ein in Wasser unlöslicher Niederschlag von pektischsaurem Kalk. Wenn man die Flüssigkeit filtrirt und sie bis zur Trockne abdampft, so bemerkt man, dass keine organische Substanz in Auflösung zurückbleibt. Dieser Versuch beweist schon, dass das Pektin bei seiner Umwandlung in pektische Säure kein anderes Produkt erzeugt. Wenn man diese pektische Säure aus dem pektischsauren Kalke abscheidet und sie mit einer Basis verbindet, welche, wie das Silberoxyd, ein wasserfreies Salz bildet, so erhält man ein unlösliches Salz, welches man durch die gewöhnlichen Mittel reinigt und welches 36,8 p. c. Ag O enthält. Die organische Substanz darin besteht aber aus:

C	43,3	24	= 43,20
H	5,2	34	= 5,02
O	51,5	22	= 51,78
	100,0		100,00

Diese Resultate stimmen übrigens mit den von Regnault (C. 1838. S. 411) bekannt gemachten Analysen der pektischen Säure überein. Wenn die pektische Säure dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das Pektin, wenn sie mit dem Bleioxyd verbunden ist, so ist ihre Sättigungscapacität verschieden.

Bekanntlich ist die pektische Säure in Wasser etwas löslich. Kocht man sie mit einer ziemlich grossen Menge destillirten Wassers, so erhält man eine Auflösung, welche beim Abdampfen wieder pektische Säure erzeugen kann. Man brachte pektische Säure auf ein Filter und benetzte sie mit siedendem Wasser. Nachher goss man das Waschwasser in eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd. Es bildete sich ein Niederschlag, welcher 30,5 Bleioxyd enthielt:

Man löste die auf dem Filter zurückbleibende pektische Säure wieder auf und kochte sie 2 Stunden lang in Wasser, brachte darauf die Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd zusammen und erhielt ein Salz mit 35 p. c. Bleioxyd. Endlich wurde dieselbe pektische Säure einen ganzen Tag in siedendem Wasser gelassen. Die Auflösung gab ein Bleisalz, welches 41,9 Bleioxyd enthielt; die organische Substanz darin bestand aber ebenfalls aus:

C	42,9	24	43,20
H	5,1	34	5,02
O	52,0	22	51,78
	100,0		100,00

Diese Analysen beweisen zuerst, dass die durch essigsaures Bleioxyd gefällte pektische Säure ein Salz bildet, welches mehr Bleioxyd enthält als das unter denselben Umständen bereitete Pektinsalz, und zeigen ausserdem, dass die pektische Säure, indem sie von Seiten des Wassers eine merkliche Veränderung erleidet, keine ganz bestimmten Salze geben kann. Die löslichen kohlensauren Salz reagiren auf Pektin ganz auf dieselbe Weise und wandeln es in pektische Säure um. Nicht so verhält es sich mit den unlöslichen kohlensauren Salzen. Der unlösliche kohlensaure Kalk und Baryt wurden beim Kochen mit einer Pektinauflösung zersetzt. Das Pektin verbindet sich alsdann mit dem Kalke und Baryt und bildet lösliche Pektinverbindungen, aus denen man die Basis fällen und das Pektin erhalten kann.

Man löste pektische Säure in einem sehr geringen Ueberschusse von Kali auf und kochte die Auflösung einige Stunden lang, wobei man die Vorsicht gebrauchte, das verdampfte Wasser zu erneuern, um die Färbung der Flüssigkeit zu vermeiden. Nachdem die Auflösung eine gewisse Zeit gekocht hatte, welche je nach der Menge, mit welcher man arbeitet, verschieden ist, bemerkte man, dass die pektische Säure ganz verschwunden war. Die Flüssigkeit, welche vor der Operation bei der Behandlung mit einer Säure

pektische Säure niederfallen liess, gab unter denselben Umständen keinen Niederschlag. Man überzeugte sich, dass sich nicht die geringste Menge Oxalsäure gebildet hatte.

Das Salz wurde mit Essigsäure neutralisirt und durch neutrales essigs. Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag enthielt 46,7 Bleioxyd und die organische Substanz darin:

C	43,7	24	43,20
H	5,1	34	5,02
O	51,2	22	51,78
	100,0		100,00

So erzeugt also das Kali im Ueberschusse bei der Reaction auf die pektische Säure eine neue, mit der pektischen Säure isomerische Säure, weil, während die letztere kaum löslich ist, die andere dagegen zerfliesst, einen sehr sauren Geschmack besitzt und mit dem Kali, Natron, Ammoniak und dem Kalk in Wasser sehr lösliche Salze bildet, welche nicht zu krystallisiren scheinen. Der Verf. schlägt vor, dieser neuen Säure den Namen **metapektische Säure** zu geben.

Das metapektischsaure Kali wurde mehrere Monate mit einem geringen Ueberschusse von Kali zusammen gelassen. Hierauf wurde es mit Essigsäure gesättigt, sodann durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag enthielt 60 PbO.

Dieses Salz, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine sehr starke Säure, welche die Eigenschaften der metapektischen Säure zeigte. Verdünnte Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, haben die Eigenschaft, die pektische Säure in metapektische umzuwandeln. Man liess 2 Stunden lang pektische Säure mit verdünnter Schwefelsäure kochen, hielt mit dem Kochen erst dann an, als alle pektische Säure aufgelöst war, sättigte mit kohlens. Baryt und schied die metapektische Säure von dem löslichen Salze ab, welches sie mit dem Baryt gebildet hatte. Man behandelte nachher diese Säure mit salpetersaurem Bleioxyd und analysirte dieses Salz. Die organische Substanz darin bestand aus:

C	43,5	24	43,20
H	5,2	34	5,02
O	51,3	22	51,78
	100,00		100,00

Die reine metapektische Säure ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, sie zerfliesst selbst. Sie ist löslich in Alkohol, besitzt einen ganz sauren Geschmack und bildet mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalk lösliche Salze. Diese Salze krystallisiren nicht. Die metapektische Säure ist nicht flüchtig. Sie nähert sich hinsichtlich einiger ihrer Eigenschaften der Aepfel-

säure. Fr. muss selbst gestehen, dass er einige Zeit diese Säure für nichts Anderes als Aepfelsäure gehalten habe, von der einige Eigenschaften durch fremdartige Substanzen maskirt wären. Aber eine aufmerksamere Untersuchung liess diese Meinung nicht lange beibehalten.

Man kann nun die Reihe der bis jetzt abgehandelten Stoffe durch folgende Tabelle darstellen:

C_{24} H_{34} O_{22} + H_2 O = Pektin, C_{24} H_{34} O_{22} + PbO = Pektinbleioxyd (24,6 p. c. PbO).

C_{24} H_{34} O_{22} + 2 H_2 O = pektische Säure, C_{24} H_{34} O_{22} + 2 PbO = pektischsaures Bleioxyd (39,6 p. c. PbO).

. . . .

. . . .

C_{24} H_{34} O_{22} + 5 H_2 O = metapektische Säure, C_{24} H_{34} O_{22} + 5 PbO = metapektischsaures Bleioxyd (62 p. c. PbO).

Man sieht, dass in dieser Tabelle zwei Stellen leer gelassen sind, an denen sich zwei Säuren befinden sollten, von denen die eine die Eigenschaft besitzt, 3 At. Basis, die andere 4 At. Basis aufzunehmen. Die zuvor angeführten Sättigungscapacitäten beweisen, dass die Säuren existiren. Es ist aber bis jetzt unmöglich gewesen, zwischen diesen Säuren und der letzteren verschiedene Charaktere aufzufinden, welche gestatten, sie von einander zu unterscheiden.

Der Verf. bemerkt hier, dass die Umwandlung des Pektins in pektische Säure und in metapektische Säure mit grosser Leichtigkeit erfolgt, wenn die Körper sich im Entstehungsmomente befinden. So brachte man oft das Pektin mit einem Ueberschusse von Kali zusammen. Das Pektinsalz, welches sich gebildet hatte, wandelte sich bei gewöhnlicher Temperatur in metapektischsaures Salz um, denn die sauer gemachte Flüssigkeit liess keine pektische Säure mehr niederfallen.

Wenn man vermittels eines Mikroskops oder einer Loupe den Schnitt einer grünen Frucht, z. B. einer Johannisbeere, betrachtet, so bemerkt man leicht, dass der fleischige Theil aus einer unendlichen Menge kleiner Zellen mit ziemlich dicken Wänden besteht, welche von einer grünen äussern Substanz von ziemlich bedeutender Consistenz umgeben sind. Beobachtet man die Frucht, je nach dem Maasse, dass die Reife vorschreitet, so sieht man, dass die Anordnung der Zellen sich von Tage zu Tage verändert. Sie hatten anfangs dicke und fast undurchsichtige Wände, sie werden nachher sehr aufgebläht und durchsichtig, und endlich zerspringen die Wände der Zellen, welche alsdann sehr dünn sind, oder dehnen sich wenigstens genugsam aus, so dass sie die in ihnen enthaltene Flüssigkeit ausfliessen lassen. Diese Flüssigkeit, welche äusserst sauer ist, befindet sich mit der äussern Substanz

in Berührung und äussert eine ganz eigenthümliche Wirkung auf sie. Letztere wird allmälig unter dem Einflusse der Säure zerstört und wandelt sich vielleicht in Zucker und in eine andere, in Wasser lösliche schleimige Substanz um, welche nichts anderes als Pektin ist. Daher existirt das Pektin in den grünen Früchten nur in sehr geringer Menge. Es bildet sich erst zur Zeit der Reife.

Man zerrieb grüne Johannisbeeren mehrere Stunden lang mit destillirtem Wasser, wobei man mit dem Wasser so lange wechselte, bis es nicht mehr sauer war. Man erhielt nach einer gewissen Zeit eine Masse ohne Geschmack und ohne Reaction. Man kochte sie mit destillirtem Wasser, wobei sie nichts Lösliches zurückliess, und säuerte alsdann die Flüssigkeit entweder mit Weinsteinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wurde, nachdem sie eine gewisse Zeit gekocht hatte, sehr klebrig. Es hatten sich sehr beträchtliche Massen von Pektin gebildet.

Wenn man eine vollkommen reife Frucht mit einiger Aufmerksamkeit betrachtet, so bemerkt man, dass alle Zellen durchsichtig, ausgedehnt und durchdringlich sind. Die Erzeugung des Pektins unter dem Einflusse der Säuren erklärt auch eine allgemein bekannte Erscheinung, welche nur in einem gewissen Augenblicke erfolgt und welche man durch den Ausdruck bezeichnet, dass man sagt, die Frucht reife. In der That sind in diesem Zeitpunkte die Zellen durchsichtig und durchdringlich geworden, und die in ihnen enthaltene Säure hat auf die intermediäre Substanz reagirt, um sie in Pektin umzuwandeln.

Die so eben aufgestellten Thatsachen erklären auch auf eine befriedigende Weise die Veränderung, welche eine Frucht durch das Kochen erleidet. Die Wärme dehnt offenbar die Zellen der Frucht aus und zersprengt sie sogar. Die Säure kann alsdann, indem sie auf die intermediäre Substanz reagirt, Pektin erzeugen, welches durch seinen süssen Geschmack die saure Beschaffenheit der Frucht zum Theil maskirt. Es ist wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle eine geringe Menge Zucker bildet.

Es existirt daher in den Früchten eine fleischige, in Wasser unlösliche Substanz, welche sich unter dem Einflusse der Säuren sehr schnell in Pektin umwandeln kann. Diese unlösliche Substanz ist nicht Pflanzenfaser, denn bekanntlich giebt die Pflanzenfaser unter denselben Umständen nichts Aehnliches, und wenn man den fleischigen Theil der Früchte mit einer verdünnten Säure kocht, so erzeugt sich anfangs eine grosse Menge Pektin. Aber die Bildung des Pektins hört bald auf, und man kann durchaus nicht das ganze Fleisch der Früchte in eine in Wasser lösliche Substanz umwandeln. Wenn man die fleischige Substanz der Früchte blos in Wasser kochen lässt, so findet man im Wasser wieder eine geringe Menge Pektin. Der Verf. glaubt

aber nicht, dass sich das Pektin in diesem Falle bildet, sondern dass das siedende Wasser nur dasjenige auflöst, welches, in den Zellen zurückgehalten, der mechanischen Wirkung des Reibeisens entging.

Der Verf. hat der unlöslichen Substanz, welche sich in dem Fleische der Früchte befindet und die sich unter dem Einflusse der Säuren in Pektin umwandelt, keinen Namen gegeben. Man begreift leicht, dass es ganz unmöglich war, von der Pflanzenfaser einen Körper abzuscheiden, der, wie sie, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und der nur erst, wenn er sich verändert hat, sich auflöst. Es könnte später sich ergeben*, dass diese unlösliche Substanz nichts anderes als mit einer gewissen Menge Kalk verbundenes Pektin wäre, denn wenn man Pektin durch eine Säure gebildet hat, so findet man immer viel Kalk aufgelöst.

Der Verf. hatte oft gesehen, dass eine durchsichtige und flüssige Pektinauflösung von freien Stücken zu Gallerte gerann. Diese Umwandlung erfolgte gewöhnlich, wenn das Pektin nicht sehr rein war und wenn es eine gewisse Menge von der stickstoffhaltigen Substanz enthielt, welche man in allen Früchten antrifft und die man Pflanzeneiweiss nennt. Er glaubte, dass diese Modification von der Wirkung der stickstoffhaltigen Substanz auf das Pektin herrühren könnte, und dass diese Erscheinung vielleicht einige Analogie mit denen habe, welche Liebig in seinen Untersuchungen über die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin bemerkt hat. Er brachte eine durchsichtige und flüchtige Pektinauflösung mit Pflanzeneiweiss zusammen, welches durch Alkohol aus dem Safte der Früchte oder der Mohrrüben erhalten worden war, und bemerkte, dass oft nach einigen Minuten Zusammensein, und immer nach einigen Stunden, die Masse klebrig wurde und sich bald in eine gallertartige und consistente Substanz umwandelte, welche, einige Stunden ruhig hingestellt, sich sehr zusammenzog. Man konnte sie alsdann auf ein Filter bringen und auspressen. Sie war in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich geworden. Es war pektische Säure.

Diese Thatsache erklärt gewisse Phänomene, welche bei dem Safte der Früchte beobachtet worden sind, und kann von den Pflanzengallerten Rechenschaft geben. Es ist einleuchtend, dass eine Gallerte durch die Umwandlung des Pektins in pektische Säure unter dem Einflusse von Pflanzeneiweiss, welches in den Früchten existirt, erzeugt wird. Wenn man lange Zeit einen Fruchtsaft kocht, so kann er, wie allgemein bekannt ist, oft nicht mehr Gallerte geben, weil allzu langes Kochen die Substanz, welche die Gallerte bilden soll, zerstört oder zum Gerinnen bringt. Es scheint jedoch, dass auch

* Und ist nach Mulders, dem Verf. wie es scheint gar nicht bekannten Untersuchungen (Centralbl. 1838. S. 337 und 502) in der That der Fall.
D. Red.

das geronnene Pflanzeneiweiss auf das Pektin wirken und es in pektische Säure umwandeln kann, und dass es diese Eigenschaft nur nach längerem Kochen verliert. Eine Gallerte kann auch beim Erhitzen verschwinden, weil man die eigenthümliche Disposition der pektischen Säure zerstört, welche ihr die Eigenschaft giebt, eine grosse Masse Wasser in den festen Zustand zu versetzen, indem die Hitze sie zusammenzieht und weil, wenn man allzu lange kocht, die pektische Säure unter dem Einflusse der Aepfelsäure der Früchte in metapektische Säure, welche in Wasser löslich ist, umgewandelt werden kann. *(Journ. de Pharm.* 1840. *Mai. p.* 366—393.)

Ueber Reinigung des Weinsteins, weinsaures Kali und Kalibicarbonat, von Duflos.

Der Verf. giebt folgende Methode an, den sogenannten gereinigten Weinstein des Handels von Kalk und Kupferoxyd zu reinigen:

Man füllt eine durchschlagartig perforirte Porcellanschale mit etwa 24 Pfd. Weinsteinkrystallen, hängt diese Schale in einen passenden Napf so auf, dass sie mit ihrem etwas vorragenden Rande auf dem Rande des Napfs ruht, und giesst nun diesen mit einer Mischung aus 12 Th. Wasser und 2 Th. concentrirter käuflicher Salzsäure ganz voll, so dass die Flüssigkeit die Krystalle überdeckt. Man lässt das Ganze 24 Stunden hindurch in gelinder Wärme (Sommerszeit reicht die Luftwärme hin) digeriren, nimmt dann die Schale aus dem Napf heraus, lässt abtropfen, hängt sie in einen andern leeren Napf, süsst den Inhalt durch wiederholtes Uebergiessen mit kaltem Wasser gut aus und lässt endlich über weissem Fliesspapier auf Horden ausgebreitet trocken werden. Die saure Reinigungsflüssigkeit kann zur Ausziehung einer neuen Portion Weinsteinkrystalle nochmals gebraucht werden, nur muss man von Neuem nach Erforderniss 1—2 Pfd. frische Salzsäure zusetzen. Endlich kann sie mit rohem Salmiakgeist oder verdünnter Kaliflüssigkeit, beim Auslaugen der rohen Potasche oder des bei Bereitung von Aetzlauge entstehenden Kalkniederschlages gewonnen, ausgefällt, der abgeschiedene weinsteinsaure Kalk gesammelt und zu gelegentlichem Verbrauche aufbewahrt werden. Man kann sie auch mit der Mutterlauge von *Kali tartaricum* oder *Tartarus natronatus*, nachdem sie vorher mit roher Salzsäure neutralisirt worden, vermischen, wodurch saures weinsteinsaures Kali ausgefällt wird, welches man in einen Spitzbeutel sammelt, aussüsst und zur Bereitung der oben genannten Salze verwendet.

Sollen die gereinigten Weinsteinkrystalle zur Darstellung der neutralen weinsteinsauren Salze, wie des weinsteinsauren Kalis und des Seignettsalzes,

verwendet werden, so ist es natürlich überflüssig, sie vorher zu trocknen. Man giesst in den gereinigten Napf eine Auflösung von 7 Pfd. gereinigtem kohlensauren Kali oder doppelt soviel krystallisirtem kohlensauren Natron in einer hinreichenden Menge Wassers, setzt den Napf auf einen Ziegelstein in eine Kapelle oder irgend einen andern warmen Ort, dessen Temperatur nicht höher als 50—60° zu sein braucht, rührt die Lösung wohl um und hängt dann in den Napf den Porcellandurchschlag mit dem durch Salzsäure gereinigten Weinstein so ein, dass derselbe etwa 1—2 Zoll tief in die Flüssigkeit taucht. Die Auflösung geht rasch vor sich, ohne dass irgend ein Uebersteigen zu befürchten wäre, nach 12—24 Stunden, je nach der angewandten Wärme, ist fast alles aufgelöst, man nimmt den Durchschlag heraus, filtrirt die Lösung durch Fliesspapier und lässt in einer Porcellanschale weiter zur Krystallisation verdampfen. Beim weinsteinsauren Kali geht die Krystallisation am leichtesten vor sich, wenn die stark concentrirte Salzlauge im warmen Sandbade erkalten gelassen wird. Wenn beim letzteren Salze die Lauge keine klare Krystalle mehr absetzt, sondern durch die Concentration des noch rückständigen weinsteinsauren Kalkes undurchsichtig trübe erscheint, verdünnt man sie mit der dreifachen Wassermenge, erhitzt bis zum Kochen, wo sich kohlensaurer Kalk in dicken weissen Flocken abscheiden wird, filtrirt noch siedend heiss, neutralisirt, wenn die Lauge sehr alkalisch sein sollte, mit Weinsteinsäurelösung und lässt zur Krystallisation verdunsten.

Mit der beschriebenen Darstellungsweise der neutralen weinsteinsauren Salze kann mit Vortheil die von Kalibicarbonat verbunden werden. Man setzt nämlich die ganze im Vorhergehenden beschriebene Vorrichtung in eine grössere Schüssel mit flach aufsteigenden Wänden, schüttet in diese um den eingesetzten Napf herum den kohligen Rückstand von etwa 12 Pfd. gebranntem gereinigten Weinstein oder besser von einer eingetrockneten und dann verkohlten Mischung aus $4\frac{1}{2}$ Pfd. gereinigtem Potaschenkali, 6 Pfd. Wasser und $1\frac{1}{2}$ Pfd. Stärkemehl, und überdeckt endlich das Ganze mit einem grösseren tieferen Napf oder mit einem ähnlich geformten Sturz aus verzinntem Eisenblech. Die Fugen zwischen dem Rande des Sturzes und der Unterlage werden mit etwas Lehm verklebt. Nach etwa 36 Stunden wird der Sturz abgenommen, das kohlige Gemenge, dessen kohlensaures Kali durch Absorption des entwickelten Kohlensäuregases in zweifachkohlensaures Salz übergegangen ist, in einem grossen Filtrirtrichter ganz oder portionenweise, je nach der Menge, mit gleichviel bis auf etwa 50° erhitztem Wasser übergossen und das Filtrat an einem kühlen Orte zum Erkalten hingestellt, wo der grösste Theil des zweifachkohlensauren Kalis herauskrystallisirt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird in einer mit Papier bedeck-

ten Schüssel an einen mässig warmen Ort zur weitern Verdampfung und Krystallisation hingestellt. (*Arch. der Pharm.* XXIII. *S.* 302 — 305.)

Essigbereitungsverfahren von Duflos.

Man stellt in einem Local, welches entweder direct oder indirect zweckmässig erwärmt werden kann, ein (oder nach Bedürfniss mehrere) eichenes Fass $5\frac{1}{2}$ Fuss hoch, oben $3\frac{1}{2}$, unten 3 Fuss weit, auf eine etwa 1 Fuss hohe Unterlage; 15 Zoll vom Boden des Fasses aufwärts befinden sich in der Peripherie eines horizontalen Kreises 20 bis 24 runde Löcher, von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser, in gleicher Entfernung von einander und etwas schräg einwärts gebohrt. Einen Zoll über dem Boden aufwärts ist ein hölzerner Hahn angebracht. Fünf Zoll vom obern Rande ist im Innern ein Reif von Buchenholz eingelegt, welcher genau an die Fasswände anschliesst und worauf ein Einlageboden von Eichenholz ruht, der von den Fasswänden etwa $\frac{1}{2}$ Zoll absteht, welcher Zwischenraum mit Werg ausgestopft wird. Im Einlageboden sind 400 bis 500 Löcher gebohrt von 1 Linie Durchmesser, jedes etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll von einander; in einem jeden derselben ist der etwa 6 bis 8 Zoll lange obere Theil eines ausgekörnten Kornhalms eingezogen, so dass die Aehre hinausragt und die Löcher nur lose ausgefüllt werden. Sind die Halme sehr dünn, so kann man auch 2 bis 3 auf einmal einziehen. Ausserdem werden noch in denselben Einlageboden, in Form eines Dreiecks, 3 grössere Löcher von etwa 2 Zoll Durchmesser gebohrt und in jedes derselben ein 3 bis 4 Zoll langes Stück Glasröhre (etwa von einem abgesprengten Retortenhals) eingepasst, so dass dieselben sowohl unter als über dem Einlageboden hervorragen. Der Einlageboden selbst muss eine vollkommen wagerechte Lage haben; unterhalb desselben ist eine Oeffnung in das Fass gebohrt, durch welche ein Thermometer horizontal eingeführt werden kann, um die Temperatur zu beobachten. Der ganze Zwischenraum zwischen dem untern Boden und dem Einlageboden wird mit Hobelspänen von Buchenholz angefüllt, das Fass selbst mit einem hölzernen Deckel, in dessen Mitte ein Loch für einen hölzernen Trichter eingebohrt ist, dicht verschlossen, und dessen Ansäuerung nun also ausgeführt:

Von drei Eimern (180 preuss. Quart) des reinsten und stärksten Essigs, welcher durch Zusatz von concentrirtem Essig soweit verstärkt worden, dass dessen Säuregehalt 14 bis 15 p. c. beträgt, wird $\frac{1}{4}$ in irdenen Töpfen fast siedend heiss gemacht und durch den hölzernen Trichter in das Fass gegossen, hierauf in ähnlicher Weise das 2te, 3te und 4te Viertel; der aufgegossene Essig wird wieder abgelassen und die Operation mit dem abgeflos-

sehen so oft wiederholt, bis bei einer äussern Temperatur zwischen 18 und 20° R. die Temperatur in dem Fasse 30° R. zeigt, was gewöhnlich am dritten Abende erreicht ist. Nun wird der Essigbilder bis zum Niveau des Hahnes vom Essig entleert, die Stärke des letztern geprüft und, falls sie unterhalb 10 p. c. herabgesunken sein sollte, durch Zusatz von concentrirtem Essig bis auf diesen Punkt gebracht; hierauf Abends 7 Uhr 45 Quart von diesem Essig, nachdem er bis auf 40° R. erwärmt, in das Fass zurückgegeben, dann 15 andere Quart, mit eben so viel Wasser von 50° R. und $1\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80 p. c. Tr. gemischt, die Mischung ebenfalls aufgegossen und das Ganze bis zum andern Morgen früh 6 Uhr in Ruhe gelassen. Um diese Zeit werden aus dem Essigbilder 10 Quart Flüssigkeit abgelassen und wieder aufgegossen, und also alle Stunden bis Nachmittags 5 Uhr fortgefahren. Um diese Zeit wird zu den abgelassenen 10 Quart $\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80 p. c. Tr. zugesetzt, und eben so um 6 und 7 Uhr. Nun verbleibt alles wieder in Ruhe bis zum nächsten Tage früh 6 Uhr, wo mit dem Ablassen und Wiederaufgiessen von Neuem begonnen und bis Abends 7 Uhr fortgefahren wird; um diese Zeit wird das Manöver des ersten Abends wiederholt, d. h. 15 Quart Essig abgelassen, mit eben so viel warmem Wasser gemischt, dazu $1\frac{1}{2}$ Quart Weingeist zugesetzt, und endlich das Ganze in das Fass gegossen. Den nächsten oder dritten Tag wird wie am ersten verfahren, am vierten endlich Abends 30 Quart fertiger Essig abgenommen, und nun der Cyclus von Neuem begonnen, so dass demnach 1 Eimer des stärksten Essigs stets als Bestand in dem Fasse verbleibt und aus letzterem durch Aufwand von 30 Quart Wasser und 6 Quart Weingeist von 80 p. c. Tr. alle vier Tage gegen 30 Essig von 10 p. c. Gehalt gewonnen werden. Erforderlich ist es übrigens zum guten Fortgange der Operation, dass die Temperatur in dem Fasse früh Morgens beim Beginnen einer jeden täglichen Periode nie unter 28° R. sich befinde, der Gehalt des Essigs nie unter 9 p. c. herabsinke, das Fass einen stark und angenehm sauren Geruch aushauche und ein lebhaftes Zuströmen von atmosphärischer Luft in dasselbe statt finde.

Der also gewonnene Essig ist farblos und enthält ausser Essigsäure und den etwaigen wenigen salzigen Bestandtheilen des angewandten Wassers nur geringe Spuren unveränderten Weingeists, Aldehyds und Acetals. Diese beiden letzteren Stoffe sind durch die Ursache, dass die farblose Flüssigkeit, welche man durch Neutralisation des Essigs mit irgend einem kohlensauren Alkali erhält, beim Verdunsten sich bräunt. Digerirt man den Essig vorher mit feingepülvertem Braunstein, neutralisirt dann, so erhält man beim Verdunsten ein ziemlich weisses Salz, welches ohne weiteres zur Gewinnung

von concentrirtem Essig und Essigäther verwandt werden kann. (*Arch. der Pharm. XXIII. S.* 313—316.)

Ueber einige künstliche Mineralwässer, von VENGHAUS.

Der Verf. theilt hier einige Vorschriften mit, welche mit Benutzung des von BISCHOF ausgehenden Vorschlags, Säuerlinge statt des Wassers zu Nachahmung anderer Wässer zu verwenden, abgefasst sind.

Marienbader Kreuzbrunnen (abgeändert nach BISCHOF). Fügt man zu 10000 Gran Roisdorfer Wasser

1,423	Gran	wasserfreies kohlensaures Natron,
44,848	„	— schwefelsaures Natron,
2,402	„	kohlensauren Kalk,
0,142	„	kohlensaures Eisenoxydul,
0,344	„	Kieselerde,

so enthalten

10000 Gran dieser Mischung:	dagegen 10000 Gr. Kreuzbrunnen:
9,288 Gr. wasserfreies kohlens. Natron,	eben so viel,
49,630 „ — schwefels. Natron,	eben so viel,
19,0100 „ Kochsalz,	17,661 Gran,
5,123 „ kohlensauren Kalk,	eben so viel,
3,985 „ kohlensaure Bittererde,	3,54 Gran,
0,229 „ kohlensaures Eisenoxydul,	eben so viel,
0,505 „ Kieselerde.	eben so viel.

Karlsbader Wasser. KLAPROTH schon schlug vor, zur Nachbildung des Karlsbader Wassers auf 191 Gran Glaubersalz, 127 Gran kohlensaures Natron und 39 Gran Kochsalz ein Berliner Quart kochendes Wasser und dazu ein Berliner Quart Selterser Wasser zu giessen. Genauer schreibt G. BISCHOF vor, zu 5000 Gran Roisdorfer Wasser, in dessen freier Kohlensäure 1,5 Gran kohlensaurer Kalk aufgelöst worden sind, 5000 Gran kochendes Wasser, in welchem 8,5 wasserfreies kohlensaures Natron, 22,5 Gran wasserfreies schwefelsaures Natron und 1 Gran Kochsalz gelöst worden, zuzusetzen.

Die so erhaltenen 10000 Gr. enthalten:		dagegen 10000 Gr. Karlsb. Sprudel:
kohlensaures Natron	12,4327 Gr.	12,62 Gr.
schwefelsaures Natron	25,8911 „	25,87 „
Kochsalz	10,5050 „	10,38 „
kohlensauren Kalk	2,9106 „	3,09 „
kohlensaure Talkerde	1,9927 „	1,78 „

kohlensaures Eisenoxydul	0,0438 Gr.	0,03 Gr.
Kieselerde	0,0807 „	0,75 „

Nach Klaproth's Berechnung enthält das künstliche, aus Selterser Wasser durch Zumischung von kochendem Wasser bereitete, Karlsbader Wasser gerade so viel Kohlensäure, als das natürliche; das Roisdorfer Wasser übertrifft an Kohlensäuregehalt noch das Selterser; es wird also das, nach oben angeführter Zusammensetzung nachgebildete, Mineralwasser nahe so viel Kohlensäure enthalten, wie das natürliche Karlsbader.

Hat nun auch das oben angegebene Verfahren darin unbestreitbare Vorzüge, dass es die Kohlensäure in dem Produkte fester gebunden darreicht, als wenn das Wasser auf künstliche Weise damit gesättigt wäre, so dürfte obige Vorschrift doch dann nicht ausreichen, wenn das Heilwasser so warm, als es die Natur darbietet, getrunken werden soll, und ist die feste Haltung der Temperaturgrade bei der Nachbildung der Thermen doch unerlässlich. Rechnen wir nun auf jeden Becher 3 Unzen Wasser, so wird es hinreichen, anderthalb Unzen des mit kohlensaurem Kalk versetzten Roisdorfer Wassers in den Becher zu giessen, unterdessen anderthalb Unzen der Salzlösung bis zum Sieden zu erhitzen, und diese in dem Augenblicke dem kohlensauren Wasser zuzusetzen, wo der Becher ausgetrunken werden soll. Auf diese Weise erhält die Flüssigkeit eine Temperatur von 43° R., welches bekanntlich die Wärme des Karlsbader Mühlbrunnens ist, der in den neuesten Zeiten von den Quellen Karlsbads gerade am meisten benutzt wird.

Um die Temp. des Neubrunnens zu erhalten, genügt es, das zur Aufnahme des zu trinkenden Mineralwassers bestimmte Gefäss unmittelbar vor dem Genusse des Bechers in kochendes Wasser zu halten, dann die kochende Salzlösung hineinzugiessen und rasch das kohlensaure Wasser zuzumischen, worauf das Mineralwasser bei obiger Quantität eine Temp. von 47° R. hat, die der des Neubrunnens, 48° R., ziemlich nahe kommt. Um die Temperatur des Sprudels, 59° R., zu erreichen, bedürfte es eines Apparats, worin die Mischung unter dem Drucke von Kohlensäure bis zu jenem Grade erhitzt und in dieser Temperatur erhalten werden könnte.

Emser Krähnchen. Zur Nachbildung desselben löst man in 5000 Gran Wasser

8,8122 Gran wasserfreies kohlensaures Natron und
0,771 „ schwefelsaures Kali, und fügt
5000 „ Selterser Wasser hinzu.

So resultirt in 10000 Gran:		während 10000 Gr. Krähnchen enthalten:
kohlensaures Natron	12,6444 Gr.	12,6444 Gr.
schwefelsaures Natron	0,1619 „	0,1579 „
Kochsalz	10,6025 „	10,1397 „

schwefelsaures Kali	0,771 Gr.	0,7713 Gr.
kohlensaure Kalkerde	1,6253 „	1,4722 „
kohlensaure Talkerde	1,0368 „	1,0269 „
kohlens. Eisenoxydul	0,1004 „	0,0213 „
Kieselerde	0,1882 „	0,5389 „

Um einem zu trinkenden Becher von 3 Unzen die natürliche Temperatur des Krähnchens, 24° R., zu geben, hat man in denselben anderthalb Unzen Selterser Wasser und eine Unze der Salzlösung zu giessen, eine halbe Unze der letzteren bis zum Kochen zu erhitzen und jener Mischung zuzusetzen, wodurch jener Wärmegrad erreicht wird.

Emser Kesselbrunnen. Um denselben nachzubilden, löse man in 5000 Gran Geilnauer Wasser 5,093 Gran kohlensaure Kalkerde und 1,629 Gran kohlensaure Talkerde und setze 15000 Gran Wasser hinzu, in dem 32,040 Gran kohlensaures Natron, 2,546 Gran Glaubersalz und 9,781 Gran Kochsalz aufgelöst wurden.

So erhält man eine Mischung, von welcher

	10000 Gran enthalten:	während in 1000 Gran Emser Kesselbrunnen enthalten sind:
kohlensaures Natron	17,755 Gr.	18,005 Gr.
schwefelsaures Natron	1,302 „	1,302 „
Kochsalz	4,989 „	4,987 „
kohlensaure Kalkerde	3,195 „	3,193 „
kohlensaure Talkerde	1,598 „	1,591 „
kohlensaures Eisenoxydul	0,104 „	0,084 „

und an Kohlensäure 0,25 ihres Volums, was mit dem Gehalte des Kesselbrunnens übereinstimmt.

Um einem Becher Kesselbrunnen von 3 Unzen die erforderliche Temperatur zu geben, bekanntlich 34° R., wird eine Unze der Salzlösung bis zum Kochen erhitzt und in den Becher gegeben, welcher bereits 6 Drachmen des kohlens. Wassers und 10 Drachmen der Salzlösung enthält, woraus eine Mischung von 35° R. resultirt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S. 324 — 335.)*

Kleinere Mittheilungen.

Leichte Entzündbarkeit der Rothfeuer mit salpetersaurem Strontian. Wenn Rothfeuer aus salpetersaurem Strontian, chlorsaurem Kali und Schwefel bereitet wird, so hat man nach LEYKAUF sehr darauf zu achten, dass das salpetersaure Strontian nicht eher unter die Mischung kommt, als etliche Minuten vor dem Abbrennen, da dieser Körper aus der Luft und dem Gemisch Feuchtigkeit anzieht, sich erwärmt und die Zersetzung des Gemisches bedingt. *(Journ. für prakt. Chem. XIX. S. 126.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



4. Novbr. 1840. №. 46.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber die weisse Rinde des Phosphors, von Marchand.

Der Verf. kann nach seinen Versuchen diese weisse Rinde weder mit Pelouze für Phosphorhydrat, noch mit Mulder für phosphorwasserstoffs. Phosphoroxyd halten, sondern muss sie mit Rose für feinzertheilten Phosphor ansehen.

Er war im Besitze eines sehr schönen, fast völlig glasähnlichen durchsichtigen Phosphors, welchen er in destillirtem Wasser dem Lichte aussetzte, in der Absicht, eine möglichst grosse Quantität der weissen Kruste zu erhalten. Zuerst wurden die Stangen roth gefärbt, und dort, wo directes Sonnenlicht auf sie einwirkte, erhielt sich diese rothe Färbung viel länger als an andern Stellen, wo sie schneller in die weisse Kruste überging. Nach einem Jahre war die Kruste so dick geworden, dass eine grosse Quantität rein abgeschabt werden konnte, ohne sie mit unverändertem Phosphor zu verunreinigen. Wie Rose es gethan, wurde diese weisse Masse zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst, in einer Porcellanschale über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebracht und mehrere Tage im luftleeren Raume gelassen. An dem ersten Abende war ein schwaches Leuchten zu bemerken, welches aber bald verschwand. Als Luft hinzugelassen wurde, entzündete sich die Masse, ganz eben so, wie es Phosphor gethan haben würde.

Der Verf. bemerkte, dass schon nach wenigen Wochen die ganz rein abgeschabten Cylinder sich wieder mit einer Haut überzogen, welche nach 3—4 Monaten so dick geworden war, dass man genug Ausbeute davon

sammeln konnte. Er verfuhr mit dieser auf ähnliche Weise wie früher, nur dass er die Trocknung der Substanz mit Schwefelsäure unter einer Glocke vornahm, welche nicht luftleer gemacht wurde. Darauf brachte er, wie Rose, dieselbe in eine lange gewogene Glasröhre, deren unteres Ende zugeschmolzen war, bestimmte ihre Quantität und tauchte sie in heisses W. Dabei bemerkte er in dem kälteren Theile der Röhre eine ganz unbedeutende Quantität Wasser. Diese wurde sorgfältig entfernt und der Rückstand, welcher sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt hatte, gewogen. Das Gewicht hatte um fast nichts abgenommen.

Der geschmolzene Phosphor war völlig weiss, eben so wie der ursprüngliche, aus dem der dunklere rothe entstanden war.

Man brachte daher weiss gewordene Phosphorstangen in lufthaltiges W. und liess sie darin mehrere Wochen liegen, ohne eine Farbenveränderung zu bemerken, leitete sodann auf dieselben unter Wasser Sauerstoff, gleichfalls ohne bemerkbare Wirkung. Dieselben Versuche wurden mit den abgeschabten Rinden angestellt, eben mit demselben Erfolge. Es scheint also bei Mulder's Versuchen noch etwas Anderes im Spiele gewesen zu sein. Die Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff wurde gleichfalls dargestellt und der weissen Rinde sehr ähnlich gefunden, doch namentlich in ihrem Verhalten in der Hitze sehr verschieden. *(J. f. pr. Ch. XX. S. 506—508.)*

Hare's Apparat zu Darstellung fester Kohlensäure.

Der Generator *A*, Fig. 6, besteht aus einer gewöhnlichen Quecksilberflasche, deren Mündung auf 1¼ Zoll im Quadrat erweitert und mit neuen Schraubengängen versehen wird. In diese Oeffnung schraubt man das Hahnstück *B*, welches aus einem Eisenstabe von 4 □ Zoll Querschnitt gemacht ist, jedoch so, dass zwischen seiner breiten Basis und der Flasche ein Zinnring eingeschoben wird, den man, bei durch einen Kork verschlossener Oeffnung, unmittelbar aufgiessen kann. *D* Fig. 7 stellt das Hahnstück besonders dar. Die senkrechte Durchbohrung desselben fängt oben weit an, geht 1 Zoll herab, ist bis dahin mit Schraubengängen versehen, verengt sich dann conisch und setzt sich nur ganz fein durch die Schraube fort. Das obere Ende *F* des Hahnstücks wird wieder mit einem Zinnringe versehen, gegen welchen sich der Rand *I* des in den weitern Theil der Bohrung einzuschraubenden Stückes *E* (Fig. 8) anpresst. Ehe man das Stück *E* einschraubt, wird in dessen centrale, ⅝ Zoll weite, ebenfalls als Mutterschraube geschnittene Bohrung von unten die an dem Kegel *G* (Fig. 8) befindliche lange Schraube eingeschraubt und dann oben der Griff *H* daran befestigt. Man sieht leicht,

dass so durch Umdrehung von *H* der Hahn geöffnet und verschlossen werden kann; die horizontale, dem Messingcylinder *L* entsprechende Hahnbohrung trifft nämlich gerade über die conische Verengerung der vertikalen Bohrung. — Der Recipient *C* ist beinahe eben so hoch, als der Generator, von gutem Schmiedeeisen, mit eingeschweisstem Boden, von einem innern Durchmesser = 2 Zoll. An seinem obern Ende ist er mit einem gerade eben so construirten Hahne versehen, wie der Generator und durch *L* mit jenem verbunden. *L* ist jedoch nur in *C* eingeschraubt, in *B* nur mit seinem conischen Ende eingesetzt; es wird durch ein Band mit der Schraube *M* fest angedrückt. Unter denen der Block *O*; ein zweites Band und die Schraube *P* zu Befestigung der Theile des Apparats. — Man füllt nun erst *A* mit einem Brei von 2 Pfd. doppeltkohlensaurem Natron und etwas Wasser, bringt 20 Unzen Schwefelsäure dazu, mengt beides, schraubt *B* auf, verbindet den Recipienten damit und hält letztern sehr kalt, während beide Hähne offen sind. Ist der Recipient mit condensirter Kohlensäure gefüllt, so schliesst man beide Hähne und nimmt den Recipienten ab. Will man den Recipienten entleeren, so muss man ihn umkehren und die flüssige Kohlensäure durch das zugespitzte Ende von *L* in ein geeignetes Gefäss ausströmen lassen. (*Sillim. amer. Journ. XXXVIII. p.* 297—301.)

Hess's Calorimeter.

In Fig. 13 ist der Calorimeter abgebildet, dessen sich Hess zu Anstellung seiner Versuche über die Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen bediente. Er besteht aus einem kupfernen Kasten zur Aufnahme von Wasser. Inwendig befindet sich ein Cylinder *A*, versehen, wie sein Deckel, mit einem breiten Rande. Die Ränder des Cylinders und des Deckels sind abgeschliffen, und durch acht Schrauben an einander befestigt. Das Aeussere des Cylinders ist mit Kupferplatten *b* versehen, die als Umrührer dienen. Sie lassen zwischen sich einen Raum, um nicht das durch den Deckel reichende Thermometer zu beschädigen. Der Cylinder *A* ruht mit seiner Axe auf zwei Stützen und communicirt an der einen Seite mit einer Handhabe. Die Handhabe sitzt am Kasten, und der Cylinder *A* kann nach Ablösung von der Handhabe aus dem Kasten genommen werden.

Das Verfahren ist folgendes: Nachdem der Cylinder *A* fortgenommen, legt man ihn auf eine hölzerne Unterlage, deren Höhlung er so ausfüllt, dass er gut fest liegt. Man löst den Deckel vom Cylinder ab, und dann findet man fast im Niveau des Randes die Scheidewand *c*, welche sich bis zur halben Höhe des Cylinders erhebt. Man setzt ein Kupfer- oder Glas-

gefäss hinein und schüttet darein diejenige der beiden Flüssigkeiten, welche das kleinere Volum einnimmt. Die andere Flüssigkeit giesst man in den Cylinder selbst. Nun setzt man den Deckel wieder an. Um den Verschluss gut zu bewerkstelligen, brachte man anfangs eine Bleischeibe zwischen beide Theile des Apparats; späterhin bediente man sich einer Kautschukscheibe. Nach guter Verschliessung des Cylinders bringt man ihn, so wie den Deckel des Kastens und das Thermometer wieder an seinen Ort. Nachdem man die Temperatur des ganzen Apparats aufgezeichnet hat, dreht man die Handhabe; das Gefäss mit der einen Flüssigkeit kippt um, die Vermischung erfolgt und das Thermometer zeigt die Temperatur-Erhöhung der ganzen Masse an. Man beobachtet, bis dass die Temperatur anfängt abzunehmen. Die kleinen, für gewisse Fälle nöthigen Abänderungen, z. B. wenn eine der beiden Substanzen starr ist, begreift jeder leicht. Zu Verminderung der Fehlerquellen war der Kupferkasten mit einer Papphülle umgeben. (*Pogg. Ann. L. p.* 387 — 388.)

Zenneck über Blasenventile bei pneumatischen Versuchen und ein verbessertes Chlorometer.

Die bei Luftpumpen u. s. w. schon angewendeten Blasenventile *sind bis* jetzt auf chemisch-pneumatische Apparate noch nicht angewendet worden. Dennoch können solche in mehrern Fällen mit Nutzen angewendet werden. Ein solches Ventil besteht aus einem Korke mit durchlaufendem Loche, über welches ein feuchtes Stück Blase oder ein Stück eingeöltes Wachstaffet mit einem seidenen Faden festgebunden ist. S. Fig. 1. — Soll ein graduirter Cylinder mit Flüssigkeit gefüllt werden und dann nur von unten herauf Gas aufnehmen, so wird er, je nach seiner Form, entweder auf die in Fig. 2 oder die in Fig. 3 gezeichnete Art oben mit dem Blasenventil *V* versehen, und kann dann durch directe oder mittelbare Ansaugung auf beliebige Höhe mit Flüssigkeit gefüllt werden. — Auf eine andere Art ist das Blasenventil an einer Veränderung angebracht, die der Verf., veranlasst durch seinen pneumatischen Saccharometer, mit dem Chlorometer vorgenommen hat. Derselbe (Fig. 4) besteht jetzt aus dem durch drei Eisendrähte a, a′, a″, welche sich unten in die Füsse b, b′, b″ fortsetzen, gebildeten Gestelle, an dem die folgenden Theile fest oder verschiebbar befestigt sind. Zunächst das cylindrische, oben offene zinnerne oder bleierne Gefäss *B*, an den Oehren c, c′, c″ verschiebbar, zweitens der auf der Blechscheibe *F* feststehende, ebenfalls cylindrische, oben durch den Schraubendeckel oder Kork *E* geschlossene Behälter *A*. Durch den Deckel des letztern gehen luftdicht das am Ende mit einem Blasenventilchen versehene Saugrohr *S* und das bleierne

Rohr *D*, welches sich nach oben durch den Boden von *D* bis über die obere Oeffnung von *D* fortsetzt. Ueber *D* wird in dem Gefässe *B* der graduirte Cylinder *C* gestülpt. Ist *B* mit Wasser versehen, so steigt die Sperrflüssigkeit in den Cylinder *C*, wenn man an *S* saugt, bis sie endlich die obere Oeffnung von *D* erreicht und nach *A* herabfliesst. Sobald das Saugen aufhört, wird auch das Herabfliessen aufhören. — Nach *A* wird der zu prüfende Chlorkalk als trocknes Pulver, gemengt mit phosphorsaurem Ammoniak (15 Th. auf 10 Th. Chlor), gebracht, der Deckel *E* geschlossen; der Messcylinder nach *B* gebracht, *B* mit Wasser gefüllt und nun an *S* gesaugt, bis Wasser genug nach *A* geflossen ist, um die gegenseitige Einwirkung beider Salze einzuleiten, die man dann mittels der Lampe *G* unterstützt. Das sich entwickelnde Stickgas gelangt durch *D* nach *C* und drängt das Sperrwasser herab; ist die Reaction vorüber, so misst man es und berechnet daraus den Chlorgehalt auf die früher vom Verf. angegebene Weise. (*B. R. XIX. S.* 27 — 37.)

G. C. Wittstein über die Blausäure der *Pharm. bavarica*.

Nach der Vorschrift der *Ph. bavar.*, welche 4 Th. Blutlaugensalz in 16 W. lösen und das erkaltete Gemisch mit 3 Th. conc. Schwefelsäure und 12 Alkohol von 0,84 24 Stunden stehen, dann die Flüssigkeit abgiessen und destilliren lässt, bis das Destillat den Raum von 20 Th. Wasser einnimmt — ist die Beendigung der Destillation nur nach dem Augenmaasse und darum sehr unsicher zu bestimmen. — Der Verf. benutzt daher den Fig. 5 abgebildeten Apparat. Eine im Sandbade möglichst wenig geneigt stehende tubulirte Retorte *a* wird mit der Vorlage *b* verbunden, welche mit nach unten gerichtetem Tubulus auf einem Schemel mit rundem Ausschnitte ruht. Mit dem Tubus ist die lang- und weithalsige Flasche *c* verbunden, an welcher ein Feilstrich *d* 20 Unzen Wasser marquirt. Die Retorte muss mindestens viermal geräumiger sein, als das aufzunehmende Flüssigkeitsvolumen. Die Vorlagsflasche wird durch einen Wasserstrom abgekühlt, der mittels eines Schlauches *i* aus der Wasserleitung *e f g h* auf sie gerichtet wird. — Die officinelle Blausäure der *Ph. bavar.* enthält $\frac{1}{40}$ wasserfreie Blausäure. (*B. R. XXI. S.* 56.)

Ueber das Volumenometer, von Kopp.

Die bisher bekannten Methoden, das Volum einer gegebenen Menge eines Körpers zu finden, sind nicht für alle Fälle hinreichend, indem sie

theils nicht auf alle Körper, wegen deren verschiedenem Aggregationszustande, anwendbar sind, theils nicht die Genauigkeit gewähren, welche der jetzige Stand der Wissenschaft fordert. Ebenso haben wir noch kein Instrument, womit wir das Volum fester und flüssiger Körper auf völlig gleiche Weise finden könnten.

Eine der gebräuchlichsten Methoden, das Volum eines Körpers zu bestimmen, ist die, welche man die Verdrängungsmethode nennen kann.

Zu der Flüssigkeit, von welcher ein Theil verdrängt werden soll, kann man eine tropfbar-flüssige oder eine elastisch-flüssige wählen. Die erste anzuwenden, ist das allgemein gebräuchliche Verfahren; da es jedoch auch Körper giebt, auf welche es nicht anwendbar ist, so sann man darauf, auch elastisch-flüssige Körper zu diesem Zwecke zu gebrauchen.

Das von Say und von Leslie angegebene Stereometer soll dies realisiren. Seine Construction ist bekannt. Es gründet sich auf die verschieden eintretenden Umstände, wenn man erst ein gewisses Volum Luft bis zu einem gewissen Grad verdünnt, und dann die Operation mit dem um den Raum des zu untersuchenden Körpers verminderten Volum Luft wiederholt. Das sinnreiche Princip, welches dem Instrument zu Grunde liegt, erleidet aber in der Ausführung mancherlei Schwierigkeiten, z. B. dass es schwer ist, dem mehrere Fuss hohen, ganz frei stehenden Instrument *eine* senkrechte Stellung zu geben und sie während des Versuchs, wo sich die Höhe des Instruments ändert, beizubehalten; dass das Ablesen der Theilung nicht sicher geschehen kann; endlich vorzüglich, dass das Instrument eine sehr grosse Menge Quecksilber nöthig hat, welches, da es gewöhnlich noch Luft in sich schliesst, diese bei der Verdünnung los giebt und so das Resultat sehr unsicher macht.

Der Verf. hat die entgegengesetzte Idee befolgt, nämlich durch Compression einer gewissen, um das Volum des zu untersuchenden Körpers verminderten Luftmenge auf dies Volum zu schliessen.

Werden x Luft um y comprimirt, so entspricht dieser Verdichtung, wenn wir den Barometerstand durch B ausdrücken, eine Quecksilberhöhe von $\frac{x}{x-y}$ B in einer oben luftleeren, von $\frac{y}{x-y}$ B in einer oben offnen Steigröhre.

Sei nun (Fig. 10) C C B B ein gläserner Cylinder, oben geschlossen, unten offen. In seinem untern Ende stecke ein Kolben T, mittels der Kolbenstange H und des Handgriffs W auf und ab beweglich. Ueber dem Kolben sei eine Schicht Quecksilber. Durch das obere, verschlossene Ende des Cylinders gehe eine, beiderseits offne, dünne Röhre O P; ausserdem sei noch parallel mit ihr ein Draht a oben an die Fassung des Cylinders befestigt.

Befindet sich also diese Vorrichtung in dem Zustand, wie sie Fig. 10 darstellt, so wird, wenn man den Kolben T aufwärts drückt, anfangs die Luft aus C C durch die Röhre O P entweichen, bis das Quecksilber die Spitze O der Röhre O P berührt; in dem Augenblick der Berührung aber sperrt das Quecksilber die noch in C C befindliche Luft ab, welche bei weiterem Aufwärtsdrücken des Kolbens nun verdichtet wird, und ein Steigen des Quecksilbers in die Röhre O P verursacht. Man drücke den Kolben aufwärts, bis das Quecksilber in genauer Berührung der Spitze des Drahts a ist. Die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber in der Steigröhre O P steht, sei von der Spitze a an gemessen, gleich $\frac{1}{n}$ B.

Heisse nun x das Volum der im Augenblick der Berührung von O durch das Quecksilber abgesperrten Luft in C C; heisse y das Volum, um welches diese Luftmenge x comprimirt wurde, nämlich das Volum von O bis a, so ist, da wir hier eine oben offene Steigröhre haben, die entsprechende Quecksilberhöhe gleich $\frac{y}{x - y}$ B $=$ $\frac{1}{n}$ B. Hieraus ist

$$y = \frac{1}{n + 1} \cdot x.$$

Ziehen wir nun den Kolben wieder so tief herab, dass das Quecksilber unter O steht; denken wir uns, wir könnten in C C einen Körper bringen, dessen Volum $=$ z uns bekannt sei: so würde beim Aufwärtsdrücken des Kolbens das Quecksilber im Augenblick der Berührung von O jetzt $(x - z)$ Luft in C C absperren; drückte man das Quecksilber wieder bis zur Berührung von a, so wäre es in der Steigröhre O P wieder bis zu einer bestimmten Höhe gestiegen, und diese Höhe sei nun $=$ h . B.

Diesmal also wurden $(x - z)$ Luft wieder um $y = \left(\frac{1}{n + 1} x\right)$ Luft comprimirt; dieser Compression entspricht eine Quecksilberhöhe von

$$\frac{\left(\frac{1}{n+1} x\right)}{(x - z) - \left(\frac{1}{n+1} x\right)} \cdot B = \frac{x}{x\,n - z\,(n+1)} \cdot B = h \cdot B$$

und hieraus finden wir in x Bezug auf z:

$$x = \frac{(n + 1)\,h}{h\,n - 1} \cdot z$$

und da z bekannt ist, so ist nun auch x bestimmt.

Dächten wir uns in C C einen andern Körper von bekanntem Volum Z, und bei der Compression bis a die in der Steigröhre O P beobachtete Quecksilberhöhe $=$ H . B, so wäre ebenso:

$$x = \frac{(n+1)\,H}{H\,n - 1}\,Z.$$

und dieser Werth von x müsste natürlich mit dem vorigen übereinstimmen.

Denken wir uns aber in C C einen Körper von unbekanntem Volum z_1, und hätten wir bei der Compression bis a in der Steigröhre die Quecksilberhöhe h_1 beobachtet, so wäre dem Frühern entsprechend:

$$\frac{\left(\frac{1}{n+1}\,x\right)}{(x - z_1) - \left(\frac{1}{n+1}\,x\right)}\,B = \frac{x}{x\,n - z_1\,(n+1)}\,B = h_1\,B$$

und hieraus finden wir:

$$z_1 = \frac{h_1\,n - 1}{h_1\,(n+1)}\cdot x$$

und da uns im Frühern x bekannt wurde, so ist nun auch z_1, das zu suchende Volum des in C C befindlichen Körpers, bestimmt.

Befänden sich in C C noch andere Drähte, wie a, aber von verschiedener Länge, so könnten wir sie wie den Draht a benutzen. Es würden dann die Grössen n, h, H, h_1 für die verschieden langen Drähte verschieden ausfallen, da ja die Grade der Verdichtung bis zu ihnen verschieden wären; allein die Beobachtungen und Rechnungen für alle Drähte müssten die Endresultate, x und z_1, übereinstimmend herausbringen, und würden sich so unter einander controliren.

Beschreibung des Instruments. Die Hauptheile desselben zeigt Fig. 11 in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse.

Denken wir uns in Fig. 10 den Cylinder C C B B in der Mitte dünner und umgebogen, so entstehen die zwei Cylinder C C und B und ihre Verbindungsröhre F in Fig. 11. Der hierdurch entstehende Unterschied ist, dass nun das Quecksilber in C C steigt, wenn der Kolben T in B heruntergedrückt wird, während früher beide gleichzeitig auf- und abgingen. In Fig. 11 ist mit C C durch die Röhre D D ein niedriger Glascylinder J verbunden, welcher oben einen dicken plan abgeschliffenen Rand hat. Dieser Glascylinder kann luftdicht geschlossen werden durch eine unten gleichfalls eben geschliffene Glasplatte M M. In den Glascylinder J kann man ein Gefäss R stellen, welches den Verschluss von J durch M M nicht hindert. Dies Gefäss R (der Recipient) ist bestimmt, die Körper aufzunehmen, um deren Volum es sich handelt. In C C sehen wir nicht mehr nur einen Draht a, sondern noch ausserdem die Drähte b, c, d, die alle von ungleicher Länge sind.

Fig. 12 zeigt das Instrument vollständig. Wir sehen hier die in Fig. 11 dargestellten Hauptheile auf dem Brete A A A'A A; sie werden

durch die mit K bezeichneten Holzleisten festgehalten. — Der Recipient R erscheint nun in den Glascylinder J eingesetzt, und der letztere mit der Glasplatte M verschlossen. Um diesen Verschluss festzuhalten, dient folgende Vorrichtung: An das Bret A ist ein Arm befestigt, welcher die Schraubenmutter U trägt. Durch diese ist die Schraube E mittels des Kopfes L beweglich. Die Schraube E drückt auf eine Metallplatte V, mittels dieser auf einen Korkcylinder Q und, da dieser auf der Glasplatte M steht, auch auf diese Glasplatte, und hält sie so auf dem Rande des Cylinders J J fest. So ist es möglich, einen hinlänglich starken Druck auf die Glasplatte M wirken zu lassen, ohne ein Zerbrechen derselben befürchten zu müssen. Die Steigröhre O P kommt auf eine Scale S S zu liegen. Oben bei X ist ein Ring an die hintere Seite des Brets A befestigt, mittels dessen man den ganzen Apparat an die Wand hängen kann.

Von den Glascylindern des Instruments braucht nur der Cylinder B überall gleich weit zu sein. — Den Kolben T verfertigt man am besten aus Kork, wo es nicht schwer hält, ihn für einen Druck von 16 bis 18 Zoll Quecksilberhöhe quecksilberdicht zu machen; er soll gerade so fest gehen, dass er nicht durch den Druck dieser Quecksilbersäule allein zurückgetrieben wird. Die Absonderung der Cylinder C C und B hat den Vortheil, dass man nöthigenfalls dem Kolben Fett geben kann, ohne dass das in C C befindliche Quecksilber dadurch verunreinigt werde. — Das Gefäss R wäre am besten von Platina; für gewöhnliche Fälle genügt es, es aus jedem sich nicht leicht oxydirenden Metall zu verfertigen; es muss den innern Raum von J J so viel als möglich einnehmen. — Den Cylinder J J verschafft man sich am leichtesten aus dem abgesprengten offenen Theil eines Schröpfkopfes.

Will man die Fassungen der Cylinder C und B aus Metall bestehen lassen, so muss dies ein von Quecksilber nicht angreifbares sein. Der Verf. hat alle Verbindungen mittels mit Siegellack überzogenen und eingekitteten Korks bewerkstelligt; nur die Verbindung von J J mit der Röhre D D besteht aus einer lackirten Metallfassung; und das so verfertigte Instrument bewährt sich für eine 1,6fache Verdichtung als vollkommen luftdicht. Die einfachste Probe, ob alle Theile des Apparats luftdicht schliessen, ist die, dass man bei geschlossenem J J den Kolben herabdrückt, wodurch (wenn das Instrument schon gefüllt ist) das Quecksilber in der Steigröhre O P steigt. Dann darf bei unverändertem Stand des Kolbens und der Temperatur das Quecksilber in O P nicht sinken.

Die Steigröhre ist von dünnem Glas und schwachem Caliber, unten etwas spitz ausgezogen. Für die oben angeführten Dimensionen ist sie 17 bis 19 Zoll lang.

Die Drähte a, b, c, d sind in der vordern Hälfte des Cylinders C in einem Halbkreis so in der obern Fassung befestigt, dass sie in der Mitte zwischen der Cylinderwand und der Steigröhre stehen. Sie sind aus Kupfer oder Platin; geschwärzt, besonders an der Spitze; dünn, jedoch nicht so dünn, dass sie das allenfalls bei schiefer Lage des Apparats in C C hin und her fliessende Quecksilber biegen könnte. Ihre Länge genau anzugeben, ist schwer; am besten, man setzt noch einige Drähte mehr (5—6 im Ganzen) in C C ein, und nimmt nachher als ersten den an, bei welchem das Quecksilber, wenn es bis zu ihm gedrückt wird, in der Steigröhre einige Linien über dem obern Ende von C C steht. Sollte ein noch längerer Draht dann da sein, bei welchem dies noch nicht geschieht, so ist dieser weiter nicht hinderlich.

Die Scale ist auf dem Brete A fest gemacht. Da die Länge der Quecksilbersäulen in der Steigröhre stets von der Drahtspitze an zu messen ist, bis zu welcher das Quecksilber in C C gedrückt wurde, so müsste man eigentlich, wenn man z. B. in C C vier Drähte hätte, auch vier Scalen haben. Man entgeht diesem durch Folgendes: Einige Linien über dem obern Ende von C C, bei N, nimmt man einen Nullpunkt an, und trägt von diesem aufwärts die Theilung in Zollen und Linien oder in Millimetern auf, je nachdem die Theilung des im Brauche seienden Barometers nach Linien oder Millimetern ist. Nun misst man den Abstand jeder einzelnen Drahtspitze von dem Nullpunkt mittels des Zirkels, und obgleich man die Zirkelspitze nicht unmittelbar an die Drahtspitze anlegen kann, lässt sich doch die Messung ohne Mühe bis auf 0,1 Linie genau vornehmen, was hinreicht. Diese Abstände fügt man dem Instrument als Correction bei, und verbessert jede für den Stand des Quecksilbers in C C bei einer Drahtspitze gemachte Ablesung um den Abstand dieser Drahtspitze von dem Nullpunkt.

Das Einfüllen das Quecksilbers geschieht auf folgende Weise: Denken wir uns das Instrument, wie es Fig. 11 darstellt. Man drückt den Kolben T hinunter, bis er die untere Fassung des Cylinders B berührt; sodann giebt man mittels eines Papiertrichters durch die Röhre D D einiges Quecksilber in den Cylinder C C. Zieht man nun den Kolben T zurück, so wird alles Quecksilber durch die Röhre F in den Cylinder B treten. Nun kann man durch Umkehren des Apparats und Vorwärtsdrücken des Kolbens es leicht dahin bringen, dass die Röhre F und der Theil des Cylinders B zwischen der Röhre F und dem Kolben ganz mit Quecksilber gefüllt sind. Jetzt giesst man durch die Röhre D D noch so viel Quecksilber ein, dass, wenn der Kolben T seinen höchsten Stand erreicht hat, die untere Spitze O der Steigröhre O P über dem Quecksilber steht, wie in Fig. 12.

Beim Gebrauch des Instruments bewirkt man den vollkommen luftdichten

Verschluss von J durch Bestreichen des Randes desselben mit etwas Fett. — Der Recipient lässt sich mittels einer Pincette leicht in J einsetzen oder herausnehmen. — Bei der Gewichtsbestimmung der in Hinsicht auf ihr Volum zu untersuchenden Körper werden diese im Recipienten befindlich gewogen.

Das Quecksilber in C C bis genau zur Berührung einer Drahtspitze zu drücken, ist nach einiger Uebung leicht. Man drücke nicht, wenn man z. B. das Quecksilber bis zur ersten Drahtspitze gedrückt und den Stand in der Steigröhre abgelesen hat, das Quecksilber sogleich weiter bis zur folgenden Drahtspitze, sondern ziehe erst den Kolben zurück, so dass das untere Ende der Steigröhre frei von Quecksilber ist und die im Instrument befindliche Luft mit der äussern communiciren kann; damit, falls das Instrument während der letzten Compression eine Temperaturänderung erlitten habe, diese keine weiteren Fehler verursachen könne. — Zieht man den Kolben sehr rasch in die Höhe, so tritt oft, besonders wenn die untere Oeffnung der Steigröhre sehr fein ist und das Quecksilber aus ihr nicht schnell auslaufen kann, etwas Luft in die Röhre F, die nachher bei der Compression in den Raum C C steigt, wenn die Steigröhre schon abgesperrt ist und dann einen zu hohen Quecksilberstand in dieser hervorbringt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, darf man nie, wenn J J geschlossen ist, den Kolben mit allzugrosser Geschwindigkeit aufwärts ziehen.

Das Ablesen der Scale geschieht so, dass man die Zehntheile einer Linie nur schätzt. Einen Nonius anzubringen wäre unzweckmässig. — Man darf sich nie mit einer einzigen Compression und Ablesung für eine Drahtspitze begnügen, sondern muss das Quecksilber mehrmals bis an jede Drahtspitze drücken, und aus den Ablesungen für jeden Draht das Mittel nehmen.

Es ist nicht nöthig, dass das Instrument in genau senkrechter Lage der Steigröhre sich befinde, wohl aber, dass die Steigröhre stets unter demselben Winkel geneigt sei. Dies wird, da der Schwerpunkt des Instruments sich weit unter dem Aufhängepunkt befindet, durch blosses Aufhängen an eine Wand sicher erreicht, indem sich dann immer das Instrument von selbst in dieselbe Lage bringt. Denkt man das Instrument längere Zeit an demselben Orte zu gebrauchen, so kann man sich seiner richtigen Stellung auf die Art versichern, dass man ihm zur Seite einen Stift in die Wand schlägt und es beim Experimentiren stets an diesen angedrückt hält. — Das Instrument muss beim Gebrauche helles Licht haben. Es ist von grossem Nutzen, die hintere Hälfte des Cylinders C C mit weissem Papier lose zu bekleiden, indem dadurch die Drähte weit schärfer sichtbar werden.

Den Inhalt des Instruments (die oben erwähnte Zahl x) bestimmt man am besten nach Cubikcentimetern, und zu der Bestimmung gebraucht man

destillirtes Wasser, da man das Volum einer gewissen, nach Grammen gewogenen Menge desselben sogleich in Cubikcentimetern hat. Will man das Instrument zu specifischen Gewichtsbestimmungen gebrauchen, so hat man dann nur mit dem, in Cubikcentimetern erhaltenen Volum in das nach Grammen bestimmte, absolute Gewicht des zu untersuchenden Körpers zu dividiren.

Die Beobachtungen, die man zur Bestimmung der Grössen n und x gebraucht, müssen möglichst sorgfältig angestellt werden. Um x genauer zu finden, kann man das schon oben erwähnte Mittel anwenden, mehrere Versuchsreihen anzustellen, wo bei jeder ein Körper von verschiedenem, bekanntem Volum sich im Recipienten befindet. Ausserdem kann man jedoch auch noch in den Beobachtungen durch eine einfache Rechnung die Beobachtungsfehler sehr vermindern.

Man wendet die zwei schon angegebenen Formeln an:

$$x = \frac{(n+1)\,h\,z}{h\,n-1} \quad \text{und} \quad x = \frac{(n+1)\,H\,Z}{H\,n-1}$$

die sich nur dadurch unterscheiden, dass das erste Mal ein Körper vom Volum z sich im Recipienten befand, das andere Mal einer vom Volum Z. Man stellt also drei Versuchsreihen an (obschon zwei schon hinreichend wären): die eine, wenn der Recipient leer eingesetzt ist, zur *Auffindung* von der Zahl n für jede Drahtspitze; die zweite, wenn sich im Recipienten $z = 3,5$ Grammen destillirtes Wasser befinden, zur Auffindnng von h für jede Drahtspitze; die dritte, wenn im Recipienten $Z = 4$ Grammen destill. Wasser sind, zur Auffindung von H für jede Drahtspitze.

Der Verf. beobachtete für einen Barometestand von 336''' und bei einer Temperatur von 15° C * bei leer eingesetztem Recipienten die Quecksilberhöhen:

Draht:	a	b	c	d
(n)	51''',2	65''',1	82''',0	97''',1

bei eingefüllten 3,5 Grammen Wasser:

(h)	69''',9	90''',1	115''',2	137''',3

bei eingefüllten 4 Grammen Wasser:

(H)	73''',3	95''',8	122''',1	148''',4.

Da die eben aufgestellten Zahlen noch mit allen Beobachtungsfehlern behaftet sind, so muss man sie erst davon möglichst zu befreien suchen, indem man die (n), (h) und (H) so mit einander in Verbindung bringt, dass zur Herleitung einer dieser Grössen nicht blos die dafür unmittelbar

* Bei dieser oder einer ihr nahe kommenden Temperatur sind alle im Folgenden vorkommenden Versuche angestellt.

gemachte Beobachtung, sondern auch die für die beiden andern Reihen angestellten Versuche in Betracht kommen.

Comprimirt man eine Luftmenge w erst um y, dann um y_1, dann um y_{11}, und so fort, so entsprechen diesen Compressionen die Quecksilberhöhen in einer oben luftleeren Steigröhre:

$$s = \frac{w}{w - y} B;\ s_1 = \frac{w}{w - y_1} B;\ s_{11} = \frac{w}{w - y_{11}} B$$

u. s. w.

Comprimirt man eine andere Luftmenge w_1 auch erst um y, dann um y_1, dann um y_{11}, und so fort, so correspondiren nun die Quecksilberhöhen in einer eben solchen Steigröhre:

$$S = \frac{w_1}{w_1 - y} B;\ S_1 = \frac{w_1}{w_1 - y_1} B;\ S_{11} = \frac{w_1}{w_1 - y_{11}} B\ldots$$

Aus den Gleichungen für s und S finden wir:

$$y = w.\left(1 - \frac{B}{s}\right) = w_1.\left(1 - \frac{B}{S}\right).$$

Aus den Gleichungen für s_1 und S_1:

$$y_1 = w.\left(1 - \frac{B}{s_1}\right) = w_1\left(1 - \frac{B}{S_1}\right).$$

Aus den Gleichungen für s_{11} und S_{11}:

$$yn = w.\left(1 - \frac{B}{s_{11}}\right) = w_1\left(1 = \frac{B}{S_{11}}\right)$$

und so fort.

Hiernach also:

$$\frac{1 - \frac{B}{s}}{1 - \frac{B}{S}} = \frac{1 - \frac{B}{s_1}}{1 - \frac{B}{S_1}} = \frac{1 - \frac{B}{s_{11}}}{1 - \frac{B}{S_{11}}} = \ldots = \frac{w_1}{w}$$

Die Funktion von der Form: $\left[1 - \frac{B}{(s)}\right]$ wo (s) eine auf eine oben luftleere Steigröhre reducirte Quecksilberhöhe bedeutet, soll F heissen.

Reducirt man die beobachteten Quecksilberhöhen auf die einer oben luftleeren Steigröhre zugehörigen, indem man zu jeder den Barometerstand addirt, so bekommt man:

	a	b	c	d
(n)	387''',2	401''',1	418''',0	433''',1
(h)	405,9	426,1	451,2	473,3
(H)	409,3	431,8	458,1	484,4

Bildet man hiervon die Funktion F, so sind sie:

	a	b	c	d
(n)	0,1322	0,1623	0,1962	0,2244
(h)	0,1722	0,2115	0,2553	0,2901
(H)	0,1791	0,2219	0,2666	0,3063

Wären nun die gemachten Beobachtungen ohne Beobachtungsfehler, so müssten in der letzten Zusammenstellung der F die Quotienten aus den Gliedern einer Horizontalreihe in die Glieder derselben Vertikalreihen einer andern Horizontalreihe unter einander gleich sein. Bildet man die Quotienten, so findet man, dass in diesem Falle die Beobachtung h für d zu klein und daher zu vernachlässigen ist.

Mittels der so bestimmten Quotienten $\frac{(h)}{(n)} = 1{,}303$, $\frac{(H)}{(n)} = 1{,}3615$, $\frac{(H)}{(h)} = 1{,}0443$ kann man nun aus einer Horizontalreihe der letzten Zusammenstellung (der Funktionen F) die beiden andern Horizontalreihen finden.

Nehmen wir an, die Reihe (n) sei richtig, so folgt:

	a	b	c	d
(n)	0,1322	0,1623	0,1962	0,2244
(h)	0,1722	0,2115	0,2556	0,2924
(H)	0,1800	0,2210	0,2671	0,3055

Nehmen wir an, die Reihe (h) sei richtig, so folgt:

	a	b	c
(n)	0,1322	0,1623	0,1959
(h)	0,1722	0,2115	0,2553
(H)	0,1798	0,2209	0,2666

Nehmen wir an, die Reihe (H) sei richtig, so wird:

	a	b	c	d
(n)	0,1316	0,1630	0,1958	0,2250
(h)	0,1715	0,2122	0,2553	0,2933
(H)	0,1791	0,2219	0,2666	0,3063

Aus den letzten drei Zusammenstellungen im Mittel folgen die corrigirten F:

	a	b	c	d
(n)	0,1320	0,1625	0,1960	0,2247
(h)	0,1720	0,2117	0,2554	0,2928
(H)	0,1796	0,2213	0,2668	0,3059

Leitet man aus diesen F die Quecksilberhöhen (s) für eine oben luftleere Steigröhre ab $\left(\text{nach der Formel: } (s) = \frac{B}{1-F}\right)$ so sind sie:

	a	b	c	d
(n)	387‴,10	401‴,20	417‴,91	433‴,38
(h)	405,80	426,23	451,11	475,11
(H)	409,56	431,49	458,26	484,08

Zieht man hiervon den Barometerstand ab, so erhält man die corrigirten Beobachtungen:

	a	b	c	d
(n)	51‴,10	65‴,20	81‴,91	97‴,38
(h)	69,80	90,23	115,11	139,11
(H)	73,56	95,49	122,26	148,08

Nun findet man die n, indem man mit den Gliedern der Reihe (n) der letzten Zusammenstellung in den Barometerstand dividirt:

für	a	b	c	d
n =	6,5753	5,1534	4,1021	3,4504

und h und H, indem man mit dem Barometerstand in die Reihen (h) und (H) der letzten Zusammenstellung dividirt:

für	a	b	c	d
h =	0,2077	0,2685	0,3426	0,4143
H =	0,2189	0,2842	0,3638	0,4407

Die Beobachtungen wurden bei 15° C angestellt. Bei dieser Temperatur nehmen 3,5 Grammen Wasser einen Raum ein von 3,5022 Cubikcentimetern; 4 Grammen einen von 4,0025 Cubikcentimetern. Wir haben also für den Inhalt des Instruments (x) die Gleichungen:

$$x = \frac{(n+1)\,h}{h\,n-1} \cdot 3{,}5022 \text{ Cubikcentimeter}$$

$$\text{und} \quad x = \frac{(n+1)\,H}{H\,n-1} \cdot 4{,}0025 \text{ Cubikcentimeter,}$$

und nach diesen finden wir ihn im Mittel = 15,078 Cub. Cent.

Man ersieht leicht, wie man über die Zuverlässigkeit des Endresultats der mit dem Instrumente ausgeführten Beobachtungen urtheilen kann. Hätte man gar keinen Fehler begangen, so müssten die aus den Beobachtungen an den verschiedenen Drahtspitzen gefundenen Volumina unter einander ganz übereinstimmen. Um je mehr sie von einander abweichen, um so unzuverlässiger sind sie.

Es giebt nur eine, jedoch wenig zahlreiche Klasse von Körpern, deren Volumsbestimmung mit diesem Instrument nicht geschehen kann. Es sind dies die Körper, welche die atmosphärische Luft absorbiren. Das auffallendste Beispiel gewährt die Holzkohle.

Doch eignen sich die mit solchen Körpern angestellten Versuche, eine bisher theoretisch erkannte Wahrheit auch auf dem Wege des Experiments nachzuweisen; nämlich den Satz, dass die (Gewichts-) Menge der von einem

luftabsorbirenden Körper absorbirten Luft im geraden Verhältniss zum Luftdruck steht, unter dem sich der absorbirende Körper befindet; mit andern Worten, dass dieser Körper unter jedem Luftdruck das nämliche Volum Luft absorbire.

Um die Leistungen des Instruments zu belegen, folgen hier einige damit ausgeführte Bestimmungen:

Bimsstein (gepulvert)	2,15
Salmiak (gepulvert)	1,50
Asche von Buchenholz	2,85
Zucker, weisser (Melis, gepulvert)	1,58
— brauner (Candis, in Krystallen)	1,58
— — (gepulvert)	1,61
Kochsalz (gepulvert)	2,15
Waizenmehl	1,49
Stärkemehl	1,56
Käufliches Blei	11,404
Käufliches Zinn	7,363
Flachs	1,45
Seide (rohe Coconfäden)	1,56
Baumwolle	1,27
Schafwolle (verarbeitet)	1,29

Die Holzarten, deren spec. Gew. jetzt folgt, wurden in dem Zustande untersucht, dass sie vorher fein geraspelt und scharf getrocknet waren. Man erhält also auf diese Art das spec. Gew. der Holzfaser selbst (es heisse S), während dem die bisherigen Angaben über die Dichtigkeit der Holzarten stets das spec. Gew. des Holzes inclusive der eingeschlossenen Luft (es heisse s) angeben. Diese Angaben weichen von einander sehr ab.

Holzart	S	s
Korkrinde	0,33	
Lindenholz	1,13	0,50
Tannenholz	1,16	0,48
Nussbaumholz	1,17	0,66
Apfelbaumholz	1,20	0,73
Zwetschenbaumholz	1,22	
Pflaumenbaumholz	1,23	0,78
Birnbaumholz	1,23	0,67
Eichenholz	1,27	0,65
Buchenholz	1,29	0,70

(Vielleicht dass wegen einiger Luftabsorption die Quecksilberhöhen, mithin die S, etwas zu klein ausfallen, und das spec. Gew. aller Holzfasern dem der Flachsfasern, 1,45, gleich ist.)

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass das spec. Gew. eines Holzstücks, d. h. eines Aggregats von Holzfasern und Luft, keineswegs allein von dem spec. Gew. der Holzfaser abhängt, dass also nicht in allen Holzarten gleichviel Luft enthalten sei. *(Ann. der Pharm. XXXV. p.* 17—43).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

(Hierzu eine Steindrucktafel No. I.)

Pharmaceutisches Central Blatt.



7. Novbr. 1840. №. 47.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Hare's Apparat zur Wasserzersetzung und Wasserbildung.

Der Verf. bedient sich des in Fig. 9 abgebildeten Apparates zu Collegienversuchen nach grösserem Massstabe. Der 2 Fuss hohe, $1\frac{1}{2}$ Zoll im Lichten weite starke Glascylinder *A*, dessen unteres Ende weit und offen, das obere aber zusammengezogen und mit einer eisernen Hülse versehen ist, trägt etwa 3 Zoll unter seinem obern Ende die Tubulaturen *B b*; auch diese sind mit eisernen Hülsen versehen, in welche Stopfbüchsen eingeschraubt sind. Durch die Stopfbüchsen gehen Platindrähte *D d* in das Innere des Cylinders und sind dort mit Platinplatten verbunden, welche als Elektroden wirken sollen. In die obere Hülse ist ein eiserner Hahn *C* (mit Kegelventil) eingeschraubt, und mit einer bleiernen Röhre so verbunden, dass man den Cylinder, wenn er mit dem untern Ende in den Quecksilbertrog getaucht ist, luftleer machen und mit Quecksilber füllen kann. Das Quecksilber wird dann durch eine Mischung von gleichen Theilen Wasser und gesättigter Boraxlösung so weit verdrängt, dass es etwa 1 Zoll unter den Platinelektroden steht. Von den Platindrähten steht der eine, *d*, mit dem einen Ende eines Hare'schen Deflagrators von 100 Cruikshank'schen Plattenpaaren in Verbindung, der andere, rechtwinklig gebogene, *D*, taucht in einen Napf mit Quecksilber, welches durch einen andern Draht mit dem andern Ende des Deflagrators communicirt. So wie man die Säure auf die Platten des Deflagrators giesst, beginnt die Wasserzersetzung und man kann in wenig Minuten hinreichendes Gas erhalten, um dann, nach Unterbrechung des Stroms,

durch Nährung der Platinelektroden und Wiederherstellung des Stroms mittels des überspringenden Funkens das Wasser wieder bilden zu können. *(Sillim. amer. Journ. XXXVIII. p. 336.)*

Ueber den von Regnault zu Bestimmung der spec. Wärme nach der Vermischungsmethode angewendeten Apparat.

Es giebt bekanntlich drei Methoden zu Bestimmung der specifischen Wärme: 1) die Methode, welche sich des Calorimeters und schmelzenden Eises bedient. Dieselbe giebt exacte Resultate, wenn die äussere Temperatur wenig von 0° abweicht, ist aber nicht auf alle Körper anwendbar. 2) *die* von Dulong und Petit ausgebildete Abkühlungsmethode, welche nur wenig Substanz erfordert und auf alle pulvrige oder flüssige Substanzen anwendbar ist, leider aber auf mehrern noch keineswegs erwiesenen Voraussetzungen beruht; nämlich dass die Abkühlung des Körpers in allen Theilen durchaus gleichmässig statt finde, dass das Thermometer stets eine gleiche Wärmemenge ableite, dass jede zu prüfende Substanz mit derselben Leichtigkeit ihre Wärme an die umgebenden Wände abgebe und auch die ableitende Kraft dieser letztern, so wie das Strahlungsvermögen des Gefässes während *der* Dauer der Versuche durchaus dieselben bleiben. Der Verf. hielt daher eine vorläufige Prüfung dieser Methode für nöthig. Er brachte, wie Dulong u. Petit, die zu prüfenden Körper in Pulvergestalt in kleine cylindrische, aussen polirte, Silbergefässe von 26 Millim. Höhe und 10—25 Millim. Weite, in deren Achse sich ein kleines Thermometer befand, dessen Reservoir nur 15 Millim. lang und 2 Millim. weit war, das aber doch hinreichende Empfindlichkeit besass, dass 1 Grad C in der Röhre 1 Centim. Länge entsprach. Die Substanz wurde fest in das Gefäss gestampft, dann ein Deckel aufgesetzt, welcher nur das Thermometer durchliess, das Ganze auf 30—40° erwärmt und in einen luftleer gemachten, durch umgebendes Eis auf 0° erhaltenen Raum gebracht. Man beobachtete dann an einem guten Thermometer genau die Zeit, innerhalb welcher das Thermometer z. B. von 10° auf 5° sank. In 5 Versuchen füllte der Verf. dasselbe Gefäss mit Eisenfeile und beobachtete folgende Abkühlungszeiten: 45′, 34″; 43′ 40″; 44′ 31″; 42′ 48″; 42′ 45″. Bei allen Wiederholungen wurden gleiche Ungleichheiten bemerkt. Der Grund davon schien in der hygroskopischen Eigenschaft des Ueberzugs von Lampenruss zu liegen, mit dem das Abkühlungsgefäss innerlich überzogen war. Man liess daher nur ganz trockne Luft in den Apparat treten, wodurch sich die Differenzen zwar veränderten, aber doch immer zu gross blieben. Durch Vertauschung des Lampenrussüberzugs mit einem andern

wurden die Fehler noch verringert, aber der Verf. glaubte doch von dieser Methode, als einer zu unsicheren, abstrahiren zu müssen. 3) Die Methode der Vermischung beruht auf keiner hypothetischen Voraussetzung und giebt für gutleitende Körper von passender Form die genauesten Resultate; dagegen ist sie für schlechte Wärmeleiter und Substanzen, die nur in Pulvergestalt erhalten werden können, schwierig auszuführen. Obgleich sie eine grosse Menge von Vorsichtsregeln erheischt, so zog sie der Verf. doch vor, und seine kürzlich mitgetheilten Resultate über die spec. Wärme der Körper sind nach diesem Verfahren gewonnen. Die Art, wie dasselbe ausgeführt wurde, ist in Folgendem beschrieben, und Fig. 14 stellt die Hauptheile des angewendeten Apparates dar.

Der zu prüfende Körper wird in mehr oder minder grossen Stücken (oder, wenn er flüssig ist, in Glasröhrchen) in ein von feinem Messingdraht gefertigtes Körbchen *H*, in dessen Achse sich das Reservoir eines empfindlichen Thermometers befindet, gebracht. Dieses Körbchen wird mittels Seidenfäden in folgenden, durch Wasserdämpfe geheizten Apparat aufgehangen. Derselbe besteht aus drei concentrischen Weissblechcylindern, durch welche die Räume *A*, *B* und *C* gebildet werden. *A* ist oben und unten offen, wird aber durch den Deckel *b*, welcher die Thermometerröhre durchlässt, unten durch die beiden, an dem gemeinschaftlichen Handgriffe *m* befestigten, Register *R R'* geschlossen, während man erwärmt. Die Räume *B* und *C* sind dagegen allseitig geschlossen. In *B* treten durch die aus einem Dampfkessel kommende Röhre *V* stets Wasserdämpfe ein, während das Rohr *S* die abziehenden Dämpfe in einen Condensationsapparat leitet. *C* ist bloss mit Luft gefüllt, um den Wärmeverlust zu vermindern. Der ganze Apparat steht auf einem hohlen Blechuntersatze *D*, welcher fortwährend mit Wasser von der Temp. der umgebenden Luft gefüllt ist; es wird dadurch unterhalb ein Raum gebildet, welcher nach der einen Seite durch die hölzerne Wand *P* geschlossen, aber oben durch jenen Untersatz vor allem Einflusse einer Wärmestrahlung vom Apparate oder vom Dampferzeuger her geschützt ist. Auf der Tafel, welche den ganzen Apparat trägt, ist ein kleiner Wagen in einer Leitung verschiebbar (und zu diesem Ende *P* mit einem Ausschnitte versehen; dieser trägt mittels Seidenfäden das von Messingblech gefertigte Gefäss *H'*, in welches ein Thermometer von solcher Feinheit der Graduirung taucht, dass 1° C einen Raum von 15 Theilstrichen einnimmt, mittels der davor stehenden, an einem eingetheilten Stativ verschiebbaren, Loupe aber noch Zehntheile dieser Abtheilungen beobachtet werden können. In dieses Gefäss wird ein für alle Fälle bestimmtes Maass Wasser gebracht (aus dessen genau bestimmter Temperatur sich dann auch das jedesmalige Gewicht ergiebt), so, dass nach Eintauchung des Körbchens mit der zu prüfenden Substanz das Gefäss gerade

voll wird. — Man bringt nun das Körbchen mit der Substanz in den Dampfapparat, schliesst *A* oben und unten und lässt nun alles in diesem Zustande, während der Dampf zuströmt, bis das Thermometer ein stationäres Maximum (98—99°) erreicht und mindestens eine Stunde lang ohne grössere Schwankungen, als höchstens 0,1° C festgehalten hat. Dies dauert etwa 3 Stunden. Nun fährt man den Wagen mit dem Abkühlungsgefässe, welches mit Wasser von genau bestimmter Temperatur gefüllt ist (wobei das Thermometerrohr im Einschnitte der Gefässe *e e* aufgenommen wird), unter *A*, öffnet *R R*, lässt das Körbchen in das Abkühlungsgefäss herabsinken, hakt es los und fährt dann den Wagen wieder vor die Beobachtungsloupe. In 1 — 2 Minuten schon hat das Wasser das Maximum der Temperatur angenommen, welches man genau abliest und aus dem sich dann im Verein mit der Temperatur der zu prüfenden Substanz, dem Gewichte derselben und dem Gewichte des Wassers auf bekannte Weise die specifische Wärme ergiebt. Dabei sind jedoch noch einige Correctionen anzubringen. Erstens ist der Einfluss des Körbchens von Messingdraht, des Abkühlungsgefässes, des eingetauchten Theiles des Thermometers (Glas sowohl als Quecksilber) zu berücksichtigen, in der Art, dass man für jeden dieser Körper die Wassermengen ermittelt, denen sie in Bezug auf spec. Wärme entsprechen und diese zu der Wassermasse addirt. Z. B.

Messinggefäss*	=	55,15 Gr.	=	5,18 Wasser
Körbchen	=			1,72 „
Quecksilber**	=	7,62 „	=	0,251 „
Glas***	=	1,27 „	=	0,265 „
				7,416 Grm.

Die dem Körbchen entsprechende Grösse fällt, wenn man sie aus dem Gewichte des Körbchens und der spec. Wärme des Messings ermittelt, etwas zu gross aus, da das Drahtgewebe eine unverhältnissmässig grosse Oberfläche hat. Man bestimmte daher diese Grösse direct dadurch, dass man die schon bekannte spec. Wärme des Bleis in einem solchen Körbchen bestimmte und aus der Differenz jenen Einfluss berechnete. Als dadurch der Fehler ermittelt war, an welchem die berechneten Grössen leiden, wurden für Körbchen von andern Gewichten jene Grössen nur berechnet und corrigirt. Eine andere Correctur wird nöthig durch den Wärmeverlust, welchen das Wasser des Abkühlungsgefässes während der Beobachtung erleidet. Man kann dabei

* Spec. Wärme des Messings nach Regnault's Versuchen = 0,09391, des Wassers bei 100° = 1,00709.

** Spec. Wärme des Quecksilbers = 0,03332.

*** Spec. Wärme des Glases = 0,19768.

füglich nur die letzten $\frac{4}{5}$ der zur Beobachtung verwendeten Zeit in Betracht ziehen, da anfangs das Wasser noch die Temp. der umgebenden Luft hat. Durch directe Beobachtungen über die Abkühlung des Wassers hat der Verf. ermittelt, dass, wenn d die Differenz zwischen dem beobachteten Maximum der Temperatur des Wassers und der äussern Lufttemperatur, t aber die Anzahl Secunden bedeutet, welche die Beobachtung dauerte, dann die Correction D in Graden Cent. $= t \cdot 0°{,}0001386\ d$ ist. Für Terpentinöl, welches für manche Fälle als Abkühlungsmedium angewendet werden muss, ist $D = t \cdot 0°{,}0002075\ d$.

Ist der zu prüfende Körper flüssig, so werden etwa 15 Millim. weite Glasröhrchen nicht ganz damit angefüllt, an beiden Enden zugeschmolzen und in das Körbchen gebracht. Die Abkühlung dauert etwas länger und die Glasröhren müssen natürlich in die Correction aufgenommen werden.

Pulvrige Substanzen erhalten zuweilen durch Hämmern oder durch Ankneten mit etwas Wasser und Glühen hinreichende Consistenz, um zu den Versuchen dienen zu können. Ist alles dies nicht möglich, so muss man das Pulver in kleine, 60 Millim. lange, 15 Millim. weite Cylinder von äusserst dünnem Messingblech einstampfen und so in das Körbchen bringen. Dadurch wird aber die Abkühlungszeit auf 10 — 15 Minuten verlängert, die eben erwähnte Correction für den Wärmeverlust des Wassers vergrössert und eine neue Fehlerquelle dadurch erzeugt, dass der zu prüfende Körper zu der Zeit, wo das Thermometer im Wasser das Maximum zeigt, doch allemal noch wärmer ist, als das Wasser. Dieser Temperaturüberschuss ergiebt sich durch Vergleichung der Abkühlung gleicher Gewichte Wasser in gleichen Zeiten, unter den angegebenen Umständen und wenn der eingetauchte Körper genau die Temperatur des Wassers hat. Ist nämlich d'' der Bruchtheil eines Grades C, um welchen das Thermometer in 5 Minuten unter den angegebenen Umständen sinkt, d' der berechnete Bruchtheil eines Grades, um welchen sich das Wasser ohne neu zutretende Wärme in derselben Zeit abkühlen würde, A die Masse des Wassers, t aber die Temperaturdifferenz zwischen dem eingetauchten Körper und dem Wasser zur Zeit des an letzterem beobachteten Maximums, M das Gewicht des eingetauchten Körpers und C dessen annähernde specifische Wärme, so ist

$$t = \frac{A\,(d'' - d')}{M\,c\,\left(1 - \frac{1}{e^{mt}}\right)}$$

in welchem Ausdrucke nur e^{mt} noch zu bestimmen ist. Dies geschieht durch einen Versuch, dessen Resultat für alle analoge Versuche gültig bleibt. Man bringt nämlich in den Messingcylinder das Pulver eines Körpers von ähnlicher Natur, wie der geprüfte war, aber dessen spec. Wärme bereits in Stücken

hat genau bestimmt werden können, bestimmt die spec. Wärme auf die angegebene Art und vergleicht das Resultat mit der wahren spec. Wärme des Körpers.

Alle Körper, welche in erbsengrossen Stücken angewendet werden können, sind für diese Methode gleich geeignet und erfordern keine grössern Abkühlungszeiten als 1 — 2 Minuten. Nur krystallinisch erstarrte Körper, z. B. Schwefel, geben wegen der eingeschlossenen kleinen leeren Räume weniger genaue Resultate.

Auch für in Wasser lösliche Körper lässt sich diese Methode anwenden, wenn man statt des Wassers Terpentinöl, dessen spec. Wärme = 0,42593 gefunden wurde, zur Abkühlungsflüssigkeit gebraucht. Die für dasselbe nöthige Correction ist bereits oben erwähnt. Die geringe spec. Wärme des Terpentinöls macht es übrigens auch vorzüglich geeignet zu solchen Versuchen, wo nur eine sehr geringe Menge von der zu untersuchenden Substanz zu Gebote steht. *(Ann. de Ch. et de Phys. LXIII.* 1840. *Janv. p.* 11—36.)

Ueber die Apparate zu Beobachtung der rotatorischen Kraft der Flüssigkeiten, von Biot.

Da neuerdings bekanntlich durch die französischen Chemiker die Beobachtung der Richtung und des Grades eigenthümlicher Drehungskraft, welche manche Flüssigkeit auf einen durch sie hindurchgehenden polarisirten Lichtstrahl ausüben, zu dem Range eines optisch-chemischen Reagens erhoben worden ist, wird es nöthig sein auch die Bemerkungen Biots über Construction und Gebrauch der zu solchen Beobachtungen nöthigen Apparate mitzutheilen.

Die Apparate sind sehr einfach; das weisse Licht der Wolken wird mit einem schwarzen polirten Glase aufgefangen und durch ein Rohr geworfen, in welchem Scheidewände von solcher Direction angebracht sind, dass ein Lichtbündel durch Reflexion vollkommen polarisirt durchgeht. So trifft es auf die Oberfläche eines doppeltbrechenden achromatischen Prisma's, welches auf einer beweglichen Alhidade, im Mittelpunkt eines eingetheilten Kreises liegt; der Kreis aber und das Prisma stehen senkrecht auf den Strahl. Nun dreht man mittels der Alhidade das Prisma so, dass sich der Winkel, den dasselbe mit der Reflexionsebene bildet, stets verändert, und zwar so lange, bis das erscheinende Bild nur das ganz einfache, durch einfache Refraction entstandene ist. Der Punkt, bei welchem die Alhidade auf dem eingetheilten Kreise stehen bleibt, wenn diess für den vollständig polarisirten Lichtstrahl der Fall ist, ist der Nullpunkt der directen Polarisation; man

lässt denselben mit dem Nullpunkte der Theilung zusammenfallen. Schliesst man nun verschiedene Flüssigkeiten in kurze, durch zwei dünne Glasscheiben verschlossene Cylinder ein, und lässt den polarisirten Strahl, ehe er das Prisma trifft, hindurchgehn, so wird entweder der Nullpunkt unverändert bleiben *(liquides moléculairement inactifs)*, oder man wird die Alhidade nach rechts oder links (die Kreisebne vertikal und den Nullpunkt oben, den Beobachter vor dem Kreise stehend gedacht) um verschiedne Weiten drehen müssen (was durch rechts oder links gerichtete Pfeile und beigesetzte Zahlen angedeutet wird), bis man den Punkt wieder findet, wo ein gewöhnliches, einfaches Bild erscheint *(liquides moléculairement actifs)*. Die Grösse des Winkels, den die Alhidade so beschreiben muss, hängt neben der Natur der Flüssigkeit (und ihrer Concentration, wenn es eine Lösung ist) auch von der Dicke der Flüssigkeitsschicht ab; die Drehungskräfte werden auf gleich dicke Flüssigkeitsschichten berechnet. — Der Verf. hat sich übrigens zu seinen bisherigen Versuchen ausschliesslich des durch rothe Gläser isolirten rothen Strahles bedient, und auf diesen beziehen sich seine Angaben. Beobachtet man indessen die ausserordentlichen Farbenspectra, welche das weisse Licht zeigt, wenn die Alhidade nicht auf *O* steht, so findet man, dass die Ablenkungen der verschiednen einfachen Strahlen ziemlich proportional den Quadraten der Undulationslängen sind. Man kann so die Farben der Bilder in jeder Stellung des Prisma's im Voraus genauer bestimmen, als es die Beobachtung gestattet. Eine der Farben, ein dem tiefen Blau unmittelbar folgendes und dem Gelblichroth unmittelbar vorhergehendes, nicht zu verkennendes Violettblau, entspricht genau dem reinen gelben Strahle. Man kann sich dieses Umstandes bedienen, um auch das weisse Licht zu den genauesten Beobachtungen zu benutzen. Nur die Weinsäure, welche überhaupt in allen hier einschlagenden Verhältnissen merkwürdig abweicht, verhält sich anders, und macht die Anwendung des rothen Strahles unerlässlich.

Der Spiegel, welcher den Strahl durch Reflexion polarisiren soll, muss mit der Achse des Rohres einen Winkel von circa 35° 30′ machen. Er wird deshalb drehbar an eine mit dem Rohre aus einem Stücke bestehende Achse befestigt und mit einer Schraube festgestellt. In der Regel umgiebt man diese Achse mit einem eingetheilten Kreis, den der Spiegel mit sich nimmt, bis der an der Achse befestigte Zeiger auf 35° 30′ steht. Diese Methode ist aber ungenau, vorzüglich da man, insofern das weisse Licht nie vollständig polarisirt wird, wegen der ungleichen Brechbarkeit einzelner Strahlen, durch kleine Abänderungen die vortheilhafteste Stellung ermitteln muss. Cauchoix hat zu dem Ende die in Fig. 15 abgebildete Vorrichtung angegeben. Man befestigt an die Fassung *a* des Spiegels eine Schraubenspindel *b c*, welche sich in *b* um ein Charnier dreht, am Ende den Mutterschraubenkopf *f* trägt,

über den sich der Ring *d* legt und von *b* bis *d* mit einer Spiralfeder umgeben ist, welche *d* immer fest gegen *f* andrückt. Der Ring *d* ist an der Feder *e* befindlich und diese an das Lineal *g* befestigt, welches sich in *h* um das feststehende Lineal *k* drehen lässt, bis der verlangte Punkt des eingetheilten Kreises *i* von dem auf *k* angebrachten festen Zeiger correspondirt. Mittelst der Schraube *f* lasse sich so die feinste Stellung des Spiegels ausführen.

Am besten für die Versuche ist das weisse Licht der Wolken, besonders von der Mittagsseite her. Man schützt den Spiegel durch Seitenwände gegen directe Sonnenstrahlen. Es ist ferner für genaue Beobachtungen durchaus nöthig, dass sich der Beobachter sammt dem ganzen Apparate in einem dunkeln Zimmer befinde, aus welchem nur das vordere Ende des Rohres mit dem reflektirenden Spiegel herausragt. In dem Fensterladen muss jedoch eine Klappe befindlich sein (deren Oeffnung jedoch stets durch weisses Papier verschlossen bleibt), durch welche der Beobachter von seinem Sitze aus von Zeit zu Zeit so viel Licht einlassen kann, als zu Beobachtung des getheilten Kreises nöthig ist.

Der schwarz angestrichne feste Tisch, welcher den ganzen Apparat trägt, muss seiner ganzen Länge nach einen Schlitz haben, in welchem die Füsse des Apparats so hin und her gleiten, dass eine kleine Seitenbewegung noch möglich ist. Hat man so die Füsse in eine Vertikalebne mit dem reflektirten Strahle gebracht, so schraubt man sie fest. Die Höhe des Tisches sei so, dass das Prisma stets in gleicher Höhe mit dem Auge des, am besten stehenden, Beobachters sich befindet.

Das anzuwendende doppeltbrechende Prisma darf das weisse Licht nur in zwei rechtwinklige polarisirte Bündel spalten. Man schneidet daher an einem Kalkspathrhomboëder die eine Fläche so zu, dass sie eine Neigung von wenigen Graden gegen die entgegengesetzte enthält. Den weggenommenen Theil des Krystalls ersetzt man durch ein mit etwas verdicktem Terpentinöl aufgeklebtes Glasprisma so, dass der Achromatismus ziemlich wiederhergestellt wird. Dieses System wird so auf die Alhidade des eingetheilten Kreises befestigt, dass die natürliche Fläche des Kalkspathkrystalls unmittelbar den polarisirten Lichtstrahl aufnimmt. Die Blenden im Rohre, welche den Durchmesser des polarisirten Lichtbündels bestimmen, müssen eng genug sein, dass das doppeltbrechende Prisma die beiden entstandenen Bilder vollständig trennt, ohne sie doch zu sehr zu entfernen.

Die Röhren, in welche man die zu prüfenden Flüssigkeiten einschliesst, sind doppelter Art, entweder von inwendig verzinntem Kupfer, oder von Glas. Beide sind durch polirte Glasplatten an beiden Enden geschlossen; bei der ersten Art sind eben diese mittels Bleiweisskitt auf ungeschliffne Kupferringe

befestigt, welche in die Cylinder passen, während man auf die gläsernen Cylinder die Glasplatten nur mit verdicktem Terpentinöl oder einem ähnlichen Mittel aufklebt. Vollständiger Parallelismus der Flächen ist natürlich erforderlich. Die Glascylinder werden, wenn sie gefüllt sind, in kupferne Gehäuse eingeschlossen, deren Deckel Löcher haben, um den Strahl durchzulassen. Die Deckel dieses Gehäuses halten zugleich die Deckplatten des Glascylinders fest. Man muss sich natürlich mit solchen Cylindern von verschiedenen Längen und Weiten versehen. Doch sind nicht ohne Noth zu enge Röhren anzuwenden. Muss man diess, z. B. bei seltenen Körpern, so ist die nachtheilige Einwirkung der Wände durch eingebrachte silberne Blenden zu schwächen. — Bei den kupfernen Cylindern beobachtet man folgendes Verfahren: Man misst die Länge derselben, setzt dann die Ringe mit den Glasscheiben ein und nähert Beide einander so weit als nöthig. Die Höhe der im letzten Falle zwischen beiden Scheiben eingeschlossenen Flüssigkeitsschicht ist = der Summe der Höhe beider Ringe von ihrem Rande an bis zur innern Fläche der Glasscheiben. Man braucht nun in jedem Falle, wenn man den Apparat gefüllt hat, wobei der eine Deckel am Ende des Cylinders bleibt, nur den Abstand der andern Scheibe vom Cylinderende zu messen, um daraus die Länge der Flüssigkeitssäule zu finden. Damit man die Luft vollkommen austreiben könne, haben der Cylinder an einem Ende und der Ring desselben Endes correspondirende kleine Oeffnungen.

Fig. 16 erläutert endlich noch die für die Beobachtungsröhre bestimmten Träger; die das Rohr aufnehmende Gabel ist durch ein Gelenk mit der Säule verbunden, und kann durch eine Schraube festgestellt werden. Eben so ist am untern Ende des Fusses eine Schraube zu Fixirung des Ganzen in der Spalte des Tisches. Um die mühsame Arbeit der genauen Neigungsbestimmung der Gabel nicht wiederholen zu müssen, giebt man den Metallhüllen aller Beobachtungsröhren denselben Durchmesser. Für engere Röhren (von ebenfalls gleichem Durchmesser) legt man in die Gabel das Stück *s*, welches dieselbe aufnimmt und richtig centrirt ist.

Biot legt grosses Gewicht darauf, dass man zu Versuchen dieser Art ein ganz besonderes Cabinet habe, weil es nur dann möglich ist, die umständlichen Stellungscorrectionen der Theile des Apparates u. s. w. nicht öfters wiederholen zu müssen, und alle Versuche nur durch Drehung der Alhidade auszuführen. Die Optiker Cauchoix und Soleil in Paris verfertigen dergleichen Apparate.

Um aus den Beobachtungsresultaten die absolute, d. h. auf den rothen Strahl, auf gleiche Dicke der Flüssigkeitsschicht und gleiche Dichtigkeit bezogne, Drehungskraft x zu finden, giebt die Formel $x = \frac{\alpha}{l\,\varepsilon\,\delta}$, worin α

der beobachtete Ablenkungsbogen, l die Länge des Flüssigkeitscylinders, ε der Gehalt der Flüssigkeit an der eigentlich wirksamen Substanz und δ die Dichtigkeit der geprüften Flüssigkeit ist.

Der Verf. fügt bei, dass sich seine vorzüglichsten Abhandlungen über diesen Gegenstand finden in den *Mémoires de l'Academie des Sciences II.; III.* 39; *XIII.* 437; *XIV.* 93; *XVI.* 229 und den *Nouvelles Annales du Museum III.* 47. (*Comptes rendus T. XI. p.* 413 — 432.)

Methode Eisen und Stahl zu analysiren, von Berzelius.

Im Winter 1837 — 1838 wurden officiell unter der Leitung von Berzelius in Stokholm von L. Svanberg und Ullgren mehrere Sorten von Gusseisen und Stabeisen analysirt. Die Operations-Methode, welche dabei gewählt wurde, schien zum Zweck zu führen.

Wird Eisen mit einer Lösung von Kupferchlorid übergossen, so wird bekanntlich das Kupfer gegen Eisen ausgetauscht. Dabei entsteht keine Gasentwickelung, und der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff, Phosphoreisen, Arsenikeisen, Kiesel, in Kieselsäure verwandelt u. s. w., bleibt mit dem gefällten Kupfer vermischt übrig.

Für die Analyse wird das Gusseisen in kleine Stücke zerschlagen, das geschmeidige Eisen am besten in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen angewandt. Das Puddeleisen, welches mit Schlacken vermischt ist, und wovon die Schlackentheile beim Feilen oder Drehen abgesondert werden, wendet man in kleinen Stücken an. Ist die Kupferlösung frei von überschüssiger Salzsäure, so bildet sich kein Chlorür, besonders wenn zugleich Wärme vermieden wird. Wenn die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass das Kupfer beinahe ausgefällt ist, wird die Kupferchloridlösung erneuert, oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wenn dann auch in gelinder Wärme kein Kupfer mehr gefällt wird, so lässt man das Gemisch noch 24 Stunden stehen, um sicher zu sein, dass alles Eisen aufgelöst worden ist.* Man hat nun 2 Wege zu wählen.

---

* Die Anwendung von Kupferchlorid zur Entdeckung eines Kohlenstoffgehalts in Metallen ist von grossem Werth. So ist es z. B. schwer, einen Gehalt an Kohlenstoff im Kupfer zu entdecken, weil sowohl Salpetersäure als auch ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali die Kohle mit dem Kupfer oxydirt. Aber wenn das Kupfer mit Salzsäure und Kupferchlorid behandelt wird, so bleibt die Kohle zurück, nachdem sich das Kupfer zu der schwarzen intermediären Chlorverbindung aufgelöst hat. Karsten hat Berz. mitgetheilt, dass er auf diese Weise Kohle in mehreren Proben des im Handel vorkommenden Nickels gefunden habe, so wie auch in mehreren Hüttenproducten, z. B. im Kupferrohstein. In einer Eisensau, welche sich bei der Zugutemachung des

1. Bei geschmeidigem Eisen, welches eine leicht verbrennliche Kohle absetzt, wird die Masse, so wie sie ist, abfiltrirt. Die Filtrirung geschieht nicht durch Papier in einem gewöhnlichen Trichter, sondern in einem weiten Rohr von Glas, welches an einem Ende etwas ausgezogen ist. In das ausgezogene Ende wird ein Pfropf von reinem Platinschwamm eingesetzt, der vorher mit Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist. Auf diesen bringt man in das Rohr die Masse, und, nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen und alles in das Rohr eingespült worden ist, wird sie gewaschen, erst mit Wasser, dann mit Salzsäure und am Ende wieder mit Wasser. Die Masse wird in dem Rohr getrocknet, was langsam geschieht, wenn man nicht eine Vorrichtung hat, um das Rohr mittelst Körken in einem Metallgefäss zu befestigen, welches zur Aufnahme der Körke mit Oeffnungen versehen ist. In dieses Gefäss wird dann Wasser gegossen, so dass das Rohr davon bedeckt wird, und das Wasser zum Kochen gebracht, während Luft mit Hülfe eines Saugapparats durch das Rohr geleitet wird.

Das Rohr wird nun herausgenommen, mit dünnem Blech von Eisen oder Platin umwickelt, und die Masse in einem Strom von Sauerstoffgas erhitzt, wobei das Kupfer und die Kohle oxydirt werden. Das Gas, welches man über die glühende Masse streichen gelassen hat, leitet man durch Chlorcalcium, fängt es dann über Quecksilber auf, und bestimmt den Kohlensäuregehalt darin nach der Vorschrift, welche in Berzelius Lehrbuche der Chemie, dritte Auflage, Bd. VII. S. 628—629, gegeben ist.

2. Beim Gusseisen, welches bedeutende Mengen von Graphit zurücklässt, ist es nicht möglich, auf diese Weise die Kohle zu verbrennen. Deshalb wählt man hier folgenden Ausweg: Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, digerirt man die rückständige Masse mit Salzsäure und Kupferchlorid, bis sich das Kupfer aufgelöst hat, und nur noch Kohle, Kieselerde u. s. w., übrig sind, ein Ausweg, der auch beim geschmeidigen Eisen in Anwendung gebracht werden kann. Dann wird die Masse in den eben erwähnten Filtrir-Apparat gebracht, von Kupferchlorid mit Salzsäure und von Salzsäure mit Wasser abgewaschen und darauf das Rohr auf die angeführte Weise getrocknet.

Die Kohlenmasse, welche nun zurückbleibt, besteht aus Graphitblättchen und Kohle, die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen war und durch die Verbindung des Eisens mit Chlor abgeschieden wurde. Diese Kohle ist nicht reine Kohle: in dem Augenblicke, worin sie abgeschieden wurde, verbindet sich wenigstens ein Theil davon mit den Bestandtheilen des

---

Eisens aus einer alten Schlackenhalde gebildet hatte, und welche silberweiss war, von blättrigem Bruch und von 7,17 specif. Gewicht, fand er 1,891 Kohle, 8,871 Silicium, mit geringen Mengen von Schwefel, Aluminium u. s. w., und 87,623 Procent Eisen.

Wassers. Wenn daher diese Masse der trocknen Destillation im luftleeren Raum unterworfen wird, so liefert sie Producte der trocknen Destillation, es ist also nicht möglich, sie durch Trocknen bei + 100° in atmosphärischer Luft oder bei noch höherer Temperatur in Wasserstoffgas, in dem Zustande zu bekommen, dass ihr Verlust beim Brennen in einem offenen Gefäss den Kohlenstoffgehalt mit einiger Zuverlässigkeit ausweise. Zu diesem Zweck muss sie in Sauerstoffgas verbrannt werden, was in demselben Rohr auf gleiche Weise, wie mit dem Kupfergemisch, geschieht. Das Gas wird von der Kohle durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet und dann über Quecksilber aufgefangen. Aber dass auf diese Weise auch der Graphit verbrenne, grenzt an das Unmögliche; man unterbricht daher die Operation, nachdem das Glühen im Sauerstoffgas eine Weile fortgedauert hat. Man hat nun eine Masse, die aus Kohle und unverbrennlichen Stoffen besteht, welche durch anhaltendes Brennen im offenen Platintiegel bei völligem Rothglühen von Kohle befreit werden können, wobei dann der Verlust den Kohlenstoffgehalt richtig ausweist. Der Platinschwamm, in dessen Theile sich Kohle eingehüllt hat, wird auch hineingelegt. Daher muss er vorher gewogen werden, um sein Gewicht dann abrechnen zu können. Wenn dieser Verlust dem Kohlengehalt zugerechnet wird, welcher aus dem erhalten wird, welchen Kali aus dem aufgesammelten Sauerstoffgas aufgenommen hat, so bekommt man den Kohlengehalt und einen ungefähren Begriff von dem, welcher mit dem Eisen chemisch verbunden, und wie viel als Graphitblättchen im Gusseisen eingeschlossen war. Genau wird das Resultat nicht, weil etwas von den Blättchen im Sauerstoffgas oxydirt wird.

Man kann auch die von Gusseisen zurückbleibende Kohle mit chlorsaurem Kali und Kochsalz verbrennen, nach Art einer organischen Analyse, wobei der ganze Gasgehalt über Quecksilber aufgesammelt wird. Aber die Verbrennung des Graphits geschieht langsam, und glückt auf diese Weise nicht immer sicher.

Der verbrannte Rückstand von Stabeisen besteht aus Kupferoxyd und Kieselsäure, so wie auch, wenn Puddeleisen analysirt wird, aus aller der Schlacke, welche dieses einschliesst und wovon ein Theil schon während der Operation zersetzt worden ist. Das Kupferoxyd wird in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, wobei die Kieselerde und das Unzersetzte von der Schlacke zurückbleibt, woraus dann die Kieselerde mit kochendem kohlensaurem Kali oder Natron ausgezogen wird. Die Schlacke wird so leicht durch Säuren zersetzt, dass man, nach Svanberg's Versuchen, ihren Gehalt in einem damit gemischten Eisen auf keine andere Weise richtig bestimmen kann, als durch Vergleichung der Menge des Wasserstoffgases, die es weniger als reines Eisen entwickelt.

Der durch Verbrennung von Kohle befreiete Rückstand von Gusseisen wurde mittelst Fluorwasserstoffsäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Alkali analysirt. Wenn das Gusseisen auch Schlackentheile enthält, so kann man hier damit anfangen, die freie Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron auszuziehen. Bei allen diesen Versuchen ist es recht schwierig, die Kieselerde aus der eingemischten Schlacke zu scheiden, denn das, was von der Schlacke zersetzt wird, lässt Kieselerde übrig, die dem Eisen angehört zu haben scheint, und ein Theil von der Kalkerde der Schlacke wird mit dem Kupferchlorür in der Salzsäure aufgelöst.

Es verdient versucht zu werden, nach dem Ausziehen des Eisens mit Kupferoxyd aus dem gewaschenen Kupfergemisch die Kieselerde, welche sich in Gestalt von Silicium auf Kosten des Kupfers oxydirt hat, mit kochendem kohlensauren Natron auszuziehen. Ein solcher Versuch ist noch nicht angestellt worden.

Der Schwefel wird im geschmeidigen Eisen und im Gusseisen entdeckt, und seiner Menge nach auf die Weise bestimmt, dass man z. B. 10 Grammen Eisen in Salzsäure auflöst in einem passenden Gasentwickelungsapparate, aus dem das Gas durch ein Absorptionsrohr der Art geleitet wird, wie es Liebig zur Sättigung des Alkohols mit Chlorgas beschrieben hat, in welches man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak vermischt ist, gegossen hat. Gegen das Ende wird Wärme angewandt, um die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu vollenden. Bei langsamer Gasentwickelung wird aller Schwefelwasserstoff von der Flüssigkeit eingesogen, die jedoch auch von Schwefelfreiem Eisen einen schwarzen Niederschlag von Kohlensilber absetzt, herrührend von der Kohle, die bei der Auflösung mit dem Wasserstoff weggeht. Der schwarze Niederschlag wird abgeschieden und mit Salpetersäure behandelt und, nachdem er völlig aufgelöst worden ist, das Silber durch Salzsäure ausgefällt, sowie die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die filtrirte Lösung wird auf einen möglichen Gehalt an Arsenik geprüft, der jedoch gewöhnlich ungelöst bleibt in Gestalt von Arsenikeisen, gleichwie der Phosphor in Gestalt von Phosphoreisen zurückbleibt.

Die Eisenlösung, welche sich bei dem Versuche gebildet hat, wird von dem Ungelösten abfiltrirt, und dieses wohl ausgewaschen. Das Durchgegangene wird mit Salpetersäure gekocht, was jedoch eine unsichere Oxydations-Methode ist, oder besser durch im Ueberschuss hineingebrachtes Chlorgas in Chlorid verwandelt, und darauf das Eisenoxyd durch fortgesetzte Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt. Die Lösung wird abfiltrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und das Zurückbleibende mit Alkohol von 0,86, welcher das Chlorblei ungelöst zurücklässt und die Salze

von Alkali, Kalkerde, Mangan, Kobalt, Nickel, u. s. w. aufnimmt, im Fall sie vorhanden sind, welche dann nach gewöhnlichen Vorschriften aufgesucht und von einander geschieden werden. In dem Niederschlage mit dem kohlensauren Bleioxyd sucht man Titanoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Wenn die Oxydirung des Eisens mit Chlor geschieht, so wird das Manganoxyd durch das kohlensaure Bleioxyd ausgefällt, aber das Oxydul bleibt in der Lösung, wenn Salpetersäure angewandt worden war.

Was Salzsäure von dem Eisen ungelöst zurücklässt, wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemischt, und im Silbertiegel bis zur völligen Oxydation geglüht. In der mit Salpetersäure gesättigten und zur Abscheidung der Kieselsäure abgedunsteten Lösung der Salzmasse sucht man Arseniksäure, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Titansäure, die hauptsächlich mit der Kieselerde zurückgeblieben sind, Molybdänsäure u. s. w. (*Berz. Jahresbericht XIX. p.* 281 — 288).

Kleinere Mittheilungen.

Abänderung der Brunner'schen Kaliumbereitungsmethode. Hare stellt die Entwicklungsflasche aufrecht und umgiebt *sie* mit einem Eisencylinder, dessen Boden auf Krolinziegeln ruht. Es wird *so eine* gleichförmigere Einwirkung der Hitze auf die Flasche erreicht. Zum Auffangen des Kaliums wird in die Flasche ein 2″ im Lichten weites eisernes Rohr eingeschraubt, dessen anderes Ende durch einen Pfropf mit enger Bohrung verschlossen ist. An diesen wird ein Bleirohr befestigt, welches man so unter die Feuerung leitet, dass sich das erscheinende Wasserstoffgas sogleich entzündet und als Index des Fortgangs des Processes dient. Es ist also kein Steinöl nöthig. Um die Röhre zu entleeren, kühlt man sie durch Wasser ab, schraubt sie von der Flasche ab, verschliesst das so geöffnete Ende sogleich durch einen Pfropf, und bringt nun die Röhre in einem eigenen Ofen senkrecht so an, dass das mit dem durchbohrten Pfropfe versehene Ende unten hervor und in mit Steinöl oder Wasserstoffgas gefüllte Vorlagen hineinragt. Man erhitzt dann das Rohr zum Rothglühen, bis alles Kalium in die Vorlagen getrieben ist. (*Sillim. amer. Journ. XXXVIII. p.* 338.)

Darstellung von chemisch reinem kohlensauren Kali nach Duflos. Krystallisirtes einfach-kohlensaures Kali wird in der doppelten Menge reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Lösung von unkrystallisirter käuflicher Kleesäure neutralisirt. Man lässt die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen, filtrirt abermals und verdampft endlich zur Krystallisation. Das krystallisirte neutrale kleesaure Kali wird in 4 Th. reinem Wasser gelöst und zu dieser Lösung, auf 12 Th. gelösten Salzes, 8 Th. in der doppelten Menge heissen Wassers gelöste Kleesäure zugefügt. Man lässt die Mischung unter fortdauerndem Umrühren erkalten, sammelt das abgeschiedene zweifach-kleesaure Kali in einem Filter, lässt gut

abtropfen, giesst das Filter von Neuem mit kaltem destillirten Wasser voll, lässt abermals abtropfen und prüft das zuletzt Abtropfende mit Silberlösung. Sollte noch eine Trübung statt finden, so wiederholt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser noch einmal. Man lässt hierauf das Salz trocken werden und verwandelt es endlich in kohlensaures Kali, durch allmäliges Eintragen in einen glühenden Silber- oder Platintiegel. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 306.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



14. Novbr. 1840. №. 48.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Berzelius über Alkohole und Aldehyde.

Bei Gelegenheit der Relation über Kane's bekannte Abhandlung vom Mesityl, sagt Berzelius:

Die Anzahl der organischen Verbindungen, welche dem Alkohol gleichen, vermehrt sich; es wird nothwendig, über die Nomenclatur-Principe übereinzukommen, um nicht von verschiedenen Entdeckern mit barbarischen und abweichenden Namen belästigt zu werden. Solche, wie *Bihydrate de mésitylène* fallen mit der Theorie von selbst zusammen. Dass das Aceton der Klasse der Alkoholarten angehört, zeigt ganz deutlich, dass diese nicht als Hydrate von einem organischen Oxyd betrachtet werden können, es würde dann z. B. bei der Destillation von Zucker mit ungelöschter Kalkerde nicht gebildet werden können. — Liebig, welcher dieselbe Ueberzeugung theilt, der aber die Ansicht, dass der Alkohol Aethyloxydhydrat sei, lange vertheidigt hat, scheint in Kane's Resultat nichts anderes zu erblicken, als „eine Kette von Verbindungen, deren Bildung sich aus ihrer Zusammensetzung erklären und sich von dem Aceton ableiten lässt, und vorläufig nichts weiter.“

Berz. selbst, durch Frémy's Versuche über Metaceton zu Ansichten geleitet, die mit denen von Kane übereinkommen, glaubt etwas mehr darin zu sehen. Wenn Alkohol der generische Trivialname ist, so können Weinalkohol, Holzalkohol und Essigalkohol die specifischen werden; jeder deutet die Herkunft an, und dadurch wird der Grund gelegt für die Benennung von zukünftig noch zu entdeckenden Alkoholarten mit Trivialnamen. Der

Charakter von Alkohol besteht dann darin, dass davon 1 Doppelatom, durch Verlust von 1 Atom Wasser, verwandelt wird in ein organisches Oxyd mit einem anderen Radical und von basischen Eigenschaften, in einen Körper, der den Aetherarten angehört.

Wir haben eine andere Klasse von Körpern, die viele Analogie mit dem Alkoholgenus hat. Dies sind die Aldehyde. Zwar kennen wir in diesem Augenblick nur einen einzigen richtig, nämlich den von Liebig entdeckten, aber Berz. hat bei der Entwickelung der Laurent'schen Versuche über die Produkte der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd noch einen bezeichnet, und kann mit vieler Wahrscheinlichkeit noch einen angeben, nämlich den flüssigen, scharf riechenden Körper (Acrol), welcher die von fetten Oelen erhaltenen Brandöle begleitet und welchen kaustisches Ammoniak daraus auszieht, indem er sich mit dem Ammoniak verbindet, während der Geruch verschwindet. Diese sind so zusammengesetzt, dass, wenn 1 Doppelatom davon 1 Atom Wasser verliert, ein organisches Oxyd entsteht, welches sich mit Basen verbindet und also die Rolle einer Säure spielt. Von (Liebig's) Essigaldehyd entsteht unteracetylige Säure, von (Laurent's problematischem) Ameisenaldehyd entsteht unterameisige Säure, und das, was von dem aus den Brandölen ausgezogenen entsteht, hat Berz. zwar zu erforschen gesucht, aber gefunden, dass die neutrale Ammoniakverbindung aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und nach der freiwilligen Verdunstung ein farbloses, syrupartiges Ammoniaksalz liefert, aus dem die Aldehydart nicht wieder hergestellt wird und dessen Säure noch nicht weiter studirt wurde, in der Hoffnung, sie von Hess genauer erforscht zu sehen. Berz. hat das Essigaldehyd allerdings, auf dem Grund der Zusammensetzungsproportionen, im 17ten Jahresberichte als ein Hydrat von unteracetyliger Säure dargestellt, aber es ist klar, dass es in seinen Eigenschaften noch mehr von einer wasserhaltigen Säure abweicht, als z. B. der Alkohol von Aether. Seine Eigenschaften legen dar, dass es ein selbstständiges Oxyd ist, welches durch Subtraction von 2 H + O in ein elektronegatives organisches Oxyd verwandelt und aus diesem, unter dem Einflusse von Säuren, mit Wasser wieder gebildet wird, gleichwie der Alkohol unter dem Einfluss von Alkalien wieder aus Aether und Wasser entsteht.

Es ist also klar, dass die Genera Alkohol und Aldehyd analoge organische Oxyde sind, die durch Subtraction von 1 Atom Wasser in organische Oxyde von veränderten Radicalen verwandelt werden, wovon die des ersteren elektropositiv, und die des letzteren elektronegativ sind.

Von diesen Radicalen, denen wir bestimmte Namen geben, werden dann nach den gewöhnlichen Nomenclatur-Principen die Namen für die Oxyde hergeleitet, z. B. Aethyl, Methyl, Aethyloxyd, Methyloxyd. Welchen Namen

soll dann das Radical der neuen Aetherart bekommen? KANE schlug dafür Mesityl vor. Aber dieser Name ist etwas länger, als nöthig, und da Mesit der Trivialname des essigsauren Methyloxyds ist, von welchem dies nicht als das Radical betrachtet werden kann, wenn man auch sagen wollte, dass Aceton mit 2 At. Sauerstoff Mesit sei, so muss dies Wort als irreführend vermieden werden. Es muss also ein anderer Name gewählt werden. Als solcher ist bekanntlich von BERZELIUS in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs der Name Ornyl gebraucht werden. (*Berz. Jahresber. XVIII. p.* 481 — 485.)

BERZELIUS über FRÉMY's Fettsäuren.

BERZELIUS giebt den *acides metamargarique*, *hydromargarique* und *hydromargaritique* von FRÉMY die Namen piotinige Säure, Unterpiotinsäure und Piotinsäure, dagegen der Hydroleinsäure und Metroleins. die Namen Lipinsäure* und Paralipinsäure; über die ersteren äussert er sich folgendermassen:

Das erste, was dabei in die Augen fällt, sind die ungraden Zahlen, nach welchen in den Formeln die Wasserstoffatome aufgenommen sind, nämlich 71, 69, 67 und 63. Die ungrade Zahl in den Atomen des Wasserstoffs kommt allerdings vor, aber selten, und darf vielleicht niemals in hohen Zahlen vermuthet werden, da das Aequivalent des Wasserstoffs ein Doppelatom ist. Ob diese ungraden Zahlen richtig oder unrichtig sind, kann durch die Genauigkeit der Analyse kaum bestimmt werden, weil die Ausgleichung zu den nächsten graden Zahlen, die darüber oder darunter sind, einen so geringen Unterschied in den Quantitäten von dem Wasser macht, welches mehr oder weniger erhalten werden müsste, dass es weniger beträgt, als unvermeidliche Beobachtungsfehler. Es ist also den Versuchen eines genauen Experimentators nicht Gewalt angethan, wenn man sich eine solche Aenderung seiner Berechnung gestattet. Versuchen wir zuvörderst für die drei festen Säuren, in deren Analysen die Zahlen 67, 69 und 71 als Atome des Wasserstoffs vorkommen, gerade die Zahl 70, so bekommt man auf den Kohlenstoff die doppelte Anzahl von Wasserstoffatomen, was eine polymerische Modification von der so oft in der Natur vorkommenden Grundverbindung C Ḣ darstellt. Dabei ist es dann der Fall, dass diese drei Säuren ein gemeinschaftliches Radical $= C_{35} H_{70}$ oder 35 CḢ haben, verbunden mit

---

* Schon von LAURENT bekanntlich einem Zersetzungsprodukt der Oxalsäure durch Salpetersäure gegeben.

D. Red.

3, 4 und 5 Atomen Sauerstoff. Versuchen wir hiernach eine Berechnung der gefundenen Resultate, so ergiebt sich, dass sie sich den Resultaten der Versuche besser nähert, als die aus Frémy's ungraden Zahlen abgeleitete Berechnung. Folgendes zeigt die Vergleichung:

	Piotinige Säure.			Wasserhaltige Unterpiotinsäure.			Wasserfreie.		Piotinsäure.		
	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	78,6	35	78,407	73,82	35	73,803	35	76,174	73,71	35	74,065
Wasserstoff	12,9	70	12,801	12,46	72	12,395	70	12,437	12,20	70	12,092
Sauerstoff	8,5	3	8,792	13,72	5	13,797	4	11,389	14,07	5	13,843

Es ist also ziemlich in die Augen fallend, dass diese drei Säuren progressive Oxydationsgrade von einem und demselben Radical sind, woher die Nomenklatur abgeleitet ist, die ich für sie versucht habe. Sie bestehen dann aus:

Piotin	$= C_{35} H_{70} = 35\ CH$.	Atomgewicht	= 3112,114
Piotinige Säure	$= C_{35} H_{70} + 3\ O$	Atomgewicht	= 3412,114
Unterpiotinsäure	$C_{45} H_{70} + 4\ O$	Atomgewicht	= 3512,114
Piotinsäure	$C_{35} H_{70} + 5\ O$	Atomgewicht	= 3612,114

Wollte man gegen diese Ansicht einen Einwurf davon hernehmen, dass die Piotinsäure und Unterpiotinsäure bei der trocknen Destillation Wasser und piotinige Säure liefern, wobei mit dem Sauerstoffgehalt ebenfalls der Wasserstoffgehalt zu der für die piotinige Säure berechneten Zahl 67 reducirt wird, so wäre, um einiges Gewicht darauf legen zu können, erforderlich, dass keine Kohlensäure entstände. Hierüber scheint keine Beobachtung gemacht worden zu sein. Inzwischen ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Bestandtheile des Radicals beitragen, um diese beiden Säuren zu ihrem niedrigsten Oxydationsgrade zu reduciren, und es ist möglich, dass in dieser Beziehung kein entscheidender Versuch gemacht werden kann, weil die piotinige Säure selbst sich nicht völlig unzersetzt verflüchtigen lässt. Die Hervorbringung der Unterpiotinsäure durch Vereinigung der Piotinsäure mit der piotinigen Säure, so übereinstimmend sie mit dem ist, was wir über die Säuren der organischen Radicale, des Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Antimons, von denen die zwei letzten aus Säuren mit 3 und mit 5 Atomen Sauerstoff entstehen, wissen, würde eine ausserordentlich ungewöhnliche Erscheinung sein, wenn dabei nicht blos der Oxydationsgrad, sondern auch die Zusammensetzung des Radicals eine Veränderung erlitte.

Frémy hält die piotinige Säure für isomerisch mit der Margarinsäure. Aber dies scheint bei genauerer Prüfung der diese Säure betreffenden Analysen

offenbar nicht der Fall zu sein. Nach einer der vorhergehenden ähnlichen Berechnung, die mit der aus CHEVREUL's Versuchen hergeleiteten relativen Zusammensetzung der Talgsäure und Margarinsäure angestellt wurde, führte BERZ. in der französischen Auflage seines Lehrbuchs an, dass die zu C_{35} H_{67} O_3 angenommene Zusammensetzung der Margarinsäure auf die Weise mit der der Talgsäure übereinstimme, dass von demselben Radical, welches in der Magarinsäure mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sei, in der Talgsäure 2 Atome mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden seien. Diese Ansicht ist wahrscheinlich richtig und ziemlich allgemein als solche angenommen worden. Aber daraus folgt nicht, dass die Zusammensetzung des Radicals darin richtig bekannt sei. Sie ist in den angeführten Formeln wahrscheinlich nicht richtig, weil CHEVREUL's Analysen von beiden Säuren weniger Wasserstoff geben, als aus der Formel folgt. In der Margarinsäure fand er 0,58 eines Procents zu wenig Wasserstoff: ein solcher Fehler ist für einen Beobachtungsfehler zu gross, besonders da die Analysen, wie sie mehrentheils angestellt werden, einen Beobachtungsfehler nach der entgegengesetzten Seite geben, und bei dem Versuch den unerhörten Verlust von $6\frac{1}{2}$ p. c. Wasser vom Gewicht der verbrannten Säure ausweisen würden. Vergleicht man nun dies mit BUSSY's Untersuchung der Destillationsprodukte von margarinsaurer Kalkerde (Jahresbericht 1835, S. 353), wobei 1 Atom Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff in der Kalkerde zurückbleiben, und Margaron entsteht, welches dann 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff weniger enthält als die Margarinsäure, so hat auch BUSSY zu wenig Wasserstoff gefunden, um der Formel C_{34} H_{67} O zu entsprechen. Aus allen diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Zahl 67 für die Wasserstoffatome in dem Radical der Margarinsäure und Talgsäure zu hoch ist. CHEVREUL's Analyse nähert sich vortrefflich C_{35} H_{64}, welche Formel die analytischen Resultate der Talgsäure so unbedeutend verändert, dass dies innerhalb der gewöhnlichen Beobachtungsfehler liegt. Inzwischen weist dieses Verhältniss aus, dass die Zusammensetzung des Radicals dieser Säuren einer Revision bedarf, und dass in der nun angenommenen Atomzahl des Wasserstoffs ein kleiner Fehler liegt. *(BERZ. Jahresb. XVIII. p.* 297 — 299.)

J. FR. SIMON über COUERBE's Gehirnfette.

Nach COUERBE (Centralbl. 1836. S. 765) enthält bekanntlich das Gehirn ausser dem Cholesterin und KÜHN's Myelokon (Cerebrot) noch drei eigenthümliche Fettarten, welche C. auf folgende Art trennte: Das Gehirn wurde erst mit Aether, dann mit siedendem Alkohol bis zur Erschö-

pfung extrahirt. Beide Lösungsmittel enthalten dieselben Fettarten, nur in verschiedenen Verhältnissen. Es setzt sich aus ihnen ein weisser pulverförmiger Bodensatz ab, der aus Cerebrot und Cholesterin besteht; diese beiden Fette werden durch Aether getrennt, der nur Cholesterin auflöst und Cerebrot zurücklässt. Den ätherischen Auszug des Gehirns verdampft man zur Trockne und zieht mit Alkohol alles darin Lösliche aus. Es bleibt ein Rückstand aus Cephalot und Stearokonot bestehend, aus welchem man das Cephalot durch Aether extrahirt, wobei Stearokonot zurückbleibt. Von der Alkohollösung destillirt man $\frac{3}{4}$ des Spiritus ab, und verdampft den Rückstand so lange, bis sich ein gelbrothes Oel abzuscheiden beginnt; es wird alsdann Aether zugemischt, der die festen Fette aufgelöst erhält, und nach und nach das Eléencephol in Tropfen absetzt, welche mit einer Pipette herausgenommen werden.

Des Verf. Erfahrungen über diese Fette (exclus. Cholesterin) weichen z. Th. von denen Couerbe's ab. Es ist bekannt, dass sich wahre Fette dadurch charakterisiren, dass ihre ätherisch-alkoholischen Lösungen mit den alkoholischen Lösungen gewisser Metallsalze vermischt, deren Basen von freien Fettsäuren gefällt werden, keine sichtbaren Veränderungen wahrnehmen lassen. Jede Seife wird durch diese Metallsalzlösungen gefällt, indem die fetten Säuren mit den Basen im Wasser und Alkohol unlösliche *Verbindungen* eingehen. Bei den von Couerbe beschriebenen Fettarten fand sich, dass sie, mit Ausnahme des Cholesterins, in ihren wässrig-spirituösen oder spirituösen Lösungen von Metallsalzen gefällt werden, also (mit Fremy) als Seifen betrachtet werden können, die aber wahrscheinlich noch mit anderen Stoffen vermischt sind.

Das Eléencephol wurde auf folgende Weise dargestellt: Menschliches Gehirn wurde zu einem gleichmässigen Brei zerrieben, und dann bis $+ 100°$ erhitzt, um das Eiweiss zu coaguliren; darauf wurde es im Wasserbade so weit abgedampft, dass es eine beim Erkalten zerreibbare, pulverförmige Masse darstellte. Diese wurde mehrere Male mit siedendem reinen Aether (*a*) ausgezogen und der Aether heiss davon abfiltrirt; hierauf wurde der Rückstand vier Mal mit kochendem wasserfreiem Alkohol (*b*) extrahirt und die alkoholische Lösung noch heiss filtrirt. Nachdem sich aus den ätherischen und alkoholischen Lösungen kein weisser Niederschlag mehr absetzte, wurde von jeder die grössere Hälfte Flüssigkeit durch Destillation abgezogen, die rückständige Fettlösung stark abgekühlt, wonach wieder Trübung und Absonderung eines weissen Bodensatzes erfolgte. Die ätherische Lösung wurde nun verdunstet, der fast trockne Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung aber mit der alkoholischen Extraction des Gehirns (*b*) vermischt, und beide dann verdampft. Leider konnte man hierbei kein

reines Eléencephol erhalten; es schied sich nämlich kein Oel ab, und nach Hinzumischen von Aether würde zwar eine gelbe, unter der Aetherlösung sich sammelnde, ölartige Flüssigkeit erhalten, die aber kein Eléencephol war, denn sie löste sich leicht im Wasser und hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen fettigen Rückstand, in dem, wie es schien, milchsaures Natron und etwas Kochsalz enthalten waren.

Beim Selbstverdunsten der ätherischen Lösung musste sich, nach Couerbe's Angabe, das Eléencephol in Tropfen abscheiden; dies geschah aber nicht. Der Rückstand enthielt eine ausserordentlich grosse Menge Cholesterin, welches man durch verschiedene Handgriffe vergeblich vollständig abzuscheiden versuchte. Der Verf. erhielt mithin das Eléencephol nicht flüssig, sondern mit dem Cholesterin vermischt, als eine schmierige, salbenartige, gelbrothe Masse, welche in wenig heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallinisch erstarrte, so zwar, dass das Cholesterin stets das Eléencephol zurückhielt.

Das mit Cholesterin vermischte Eléencephol war eine schmierige, salbenartige, nicht fliessende Fettmasse von gelbbrauner Farbe, einem unangenehmen Geruch und sehr unangenehmem ekelhaftem Geschmack. Es löst sich leicht und vollständig in Aether, und zwar mit bräunlicher Farbe; es löst sich im absoluten kalten Alkohol und beim Erwärmen auch ohne Schwierigkeit im Alkohol von 0,83; war letztere Lösung concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten durch das herauskrystallisirende Cholesterin. Mit Wasser angerührt, wird es gewissermassen schleimig und emulsionsartig, beim Erhitzen scheidet sich das Fett ab; die wässrige Lösung wird von essigsaurem Bleioxyd nur getrübt, von Chlorwasserstoffsäure nicht gefällt. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Eléencephol, bräunt sich bald und brennt mit stark russender heller Flamme, die am unteren Theile weissblau gefärbt ist. Es hinterlässt eine ziemlich voluminöse Kohle, die sehr schwer zu Asche verbrennt. Der Rückstand reagirt sauer, und seine Lösung im Wasser wird von essigsaurem Baryt und salpetersaurem Silber weiss getrübt; diese Trübung verschwindet bei hinzugefügter Salpetersäure gänzlich, wird aber in der mit essigsaurem Baryt versetzten Flüssigkeit durch Ammoniak wieder hervorgerufen. In einer Glasröhre bis zum Zersetzen erhitzt, entwickelt es thierisch riechende Dämpfe, welche rothes Lackmuspapier bläuen.

Eine alkoholische Lösung dieses Eléencephols verhält sich gegen die alkoholischen Lösungen von Metallsalzen und andern Reagentien, wie folgt: Concentrirte Schwefelsäure färbt in kurzer Zeit das Eléencephol braun, beim Erwärmen wird es schnell violett und schwarz; die Säure färbt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure dunkelbraun. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Erhitzen mit Heftigkeit auf Eléencephol ein;

es entwickelt sich salpetrige Säure und gelbe Tropfen scheiden sich ab, die nach dem Waschen von Ammoniak mit rother Farbe, wie Cholesterinsäure, gelöst werden. Quecksilberchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Veränderung. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt die alkoholische Lösung des Eléencephols augenblicklich und stark. Der weisse Niederschlag verschwindet nicht beim Erhitzen, wird aber von Salpeters. gelöst. Zinnchlorür bewirkt eine starke weisse Fällung, die beim Erhitzen nicht wieder verschwindet. Essigsaures Kupferoxyd erzeugt eine starke grünliche Fällung, die beim Erhitzen nicht verschwindet, durch Salpetersäure aber gelöst wird. Eisenchlorid bringt eine gelbe Fällung hervor. Platinchlorid wirkt ähnlich wie Eisenchlorid.

Das Cerebrot wurde aus menschlichem Gehirn auf die angegebene Art dargestellt; die Methode ist sehr einfach, und die Trennung und Reinigung von Cholesterin durch Aether ganz ohne Schwierigkeit.

Nach des Verf. Beobachtungen ist Cerebrot ein weisses, zart aber nicht fettig anzufühlendes Pulver, das in der Hitze nicht vollkommen schmilzt, sondern nach dem Erweichen sich färbt und zersetzt. Es löst sich leicht im kochenden wasserfreien Alkohol, wobei es erst zusammenfällt und wachsartig durchscheinend wird. Setzt man zu dieser Lösung etwas Wasser, so wird das Cerebrot gefällt, fügt man mehr Wasser hinzu, so löst es sich wieder zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die sich auch nach dem Erkalten wenig mehr trübt. Im Aether scheint es unlöslich zu sein, wenigstens bildet es mit kochendem Aether keine klare Lösung, die klare alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Aether getrübt. In verdünntem Spiritus ist es in der Kochhitze löslich; die Lösung trübt sich stark, wenn sie viel Cerebrot enthält. Reibt man Cerebrot mit wenig Wasser an und erwärmt es gelinde, so stellt es eine dicke, schleimig-zähe, fast klare Flüssigkeit dar, die durch neu hinzugefügtes Wasser getrübt wird, nach Zusatz von etwas Alkohol sich aufhellt; diese Lösung geht sehr langsam und trübe durchs Filtrum. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt es Ammoniak und stösst einen thierisch fettigen Geruch aus. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit lebhafter Flamme und hinterlässt eine Kohle, die schwer weiss brennt, eine sauer reagirende Asche giebt, in der Phosphorsäure und nur sehr geringe Spuren von Schwefelsäure enthalten sind. Mit der Lösung von kaustischem Kali gekocht, giebt es keine klare Flüssigkeit. Salpetersäure verändert es unter Stickstoffoxydentwickelung in eine gelbe feste Fettmasse, die von kaustischem Ammoniak orange gefärbt, aber nicht völlig gelöst wird. Fügt man Alkohol hinzu, so erhält man eine nicht ganz klare orangefarbene Lösung, die beim Erkalten gesteht. Die Salpetersäure enthält nach der Behandlung Phosphorsäure und Spuren von Schwefelsäure.

Eine Lösung des Cerebrots in verdünntem Weingeist verhält sich gegen weingeistige Lösungen von Metallsalzen und anderen Reagentien wie folgt: Concentrirte Salpetersäure schwärzt das Cerebrot beim Erhitzen. Concentr. Schwefelsäure zersetzt es unter Stickstoffoxydentwickelung. Chlorwasserstoffsäure trübt die Lösung des Cerebrots sogleich; es bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen nicht verschwindet. Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des Cerebrots keine Veränderung. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt eine starke Fällung, die beim Erhitzen nicht verschwindet. Essigsaures Kupferoxyd erzeugt eine starke grünliche Fällung, die sich beim Erhitzen nicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelben flockigen Niederschlag hervor. Platinchlorid verhält sich ähnlich. Zinnchlorür bewirkt eine weisse Fällung. Salpetersaurer Baryt erzeugt einen weissen Niederschlag.

Die Abscheidung des Cephalots aus dem Gehirn ist sehr einfach. Der ätherische Auszug (*a*) wird, nachdem sich kein weisser Bodensatz beim Abkühlen mehr bildet, zur Trockne abgedunstet und mit kochendem Alkohol extrahirt. Es bleibt nun ein gelbbrauner Rückstand, den Alkohol nicht löst. Aus diesem nimmt Aether Cephalot auf, und lässt Stearokonot zurück. Das Cephalot erhält man aus der ätherischen Lösung durch Verdampfen. Es stellt eine gelbbraune, ziemlich feste, aber nicht elastische Masse dar, die vom Aether leicht gelöst wird, besonders bei Anwendung von Wärme. Wasserfreier Alkohol trübt diese ätherische Lösung augenblicklich, aber ein Zusatz von Wasser macht sie, besonders bei gelinder Erwärmung, wieder klar. Im Alkohol scheint das Cephalot ganz unlöslich zu sein, aber keineswegs im Wasser. Beim innigen Vermischen von Cephalot mit wenig Wasser in einer Reibschale erhielt man eine gleichförmige gelatinöse Masse, ähnlich einer mit wenig Wasser vermischten Seife, welche, mit einer grössern Menge Wasser versetzt, eine trübe, gelbe, schäumende Flüssigkeit darstellte, aus der sich nach längerer Ruhe ein Bodensatz absonderte, wonach die darüberstehende Flüssigkeit heller, jedoch nicht klar wurde. Beim Filtriren geht sie sehr langsam als trübe Flüssigkeit durch. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt das Cephalot Ammoniak und einen sehr stinkenden, thierisch-brenzlichen Geruch. Auf Platinblech erhitzt, brennt es mit heller Flamme, hinterlässt eine sehr schwer einzuäschernde Kohle, welche verbrannt Lackmuspapier kaum röthet, Phosphorsäure aber, wie es schien, keine Schwefelsäure enthält. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Cephalot beim Erhitzen sehr schnell.

Die wässrige Lösung des Cephalots, so weit mit Wasser verdünnt, dass sich darin die Reactionserscheinungen wahrnehmen lassen, verhält sich gegen Reagentien wie folgt: Alle Mineralsäuren bringen darin starke weisse

Fällungen hervor. Quecksilberchlorid lässt die Lösung des Cephalots unverändert. Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt sogleich einen sehr starken weissen, flockigen Niederschlag, der beim Erhitzen nicht verschwindet. — Ganz gleich verhalten sich die Lösungen folgender Salze: Basisch essigsaures Bleioxyd; essigsaures Kupferoxyd; Zinnchlorür; Platinchlorid; Eisenchlorid; salpetersaures Quecksilberoxydul; salpetersaures Silberoxyd; salpetersaure Baryterde. Die Niederschläge, durch essigsaures Kupferoxyd hervorgerufen, sind grünlich, die durch Eisenchlorid gelb gefärbt; der durch salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugte Niederschlag wird beim Erhitzen grau, der durch *salpetersaures* Silberoxyd erzeugte gelbgrau.

Wenn man Cephalot mit kaustischer Kalilösung erhitzt, so erhält man eine in der Wärme vollkommen klare, beim Erkalten sich trübende Flüss., von etwas zäh schleimiger Consistenz. Chlorwasserstoffsäure zersetzt dieselbe, und es scheidet sich eine grauweisse, sehr unangenehm riechende und schmeckende Fettsäure ab, von der man folgende Eigenschaften mittheilen kann: Sie löst sich nicht im Wasser, und schmilzt noch nicht beim Siedepunkt des Wassers, besitzt einen höchst ekelhaften Geschmack und ungenehmen, dem Cephalot ähnlichen Geruch; löst sich im Alkohol leicht, welche Lösung vom Wasser getrübt, von einer geringen Menge Ammoniak aber *wieder geklärt* wird. Eine solche neutral gemachte ammoniakalische Lösung verhält sich gegen Reagentien wie Cephalot selbst. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Zersetzung und brennt mit heller Flamme. Wird eine Cephalotlösung mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und die sich abscheidende Fettsäure, welche sogleich den unangenehmen Geruch ausstösst, gesondert, so verhält sie sich wie die eben beschriebene.

Man erhält das Stearokonot, wie dies beim Cephalot angegeben worden ist.

Der Verf. erhielt bei der Behandlung des menschlichen Gehirns eine nur ganz geringe Menge wohl nicht ganz reinen Stearokonots, so dass die Versuche damit nicht weit ausgedehnt werden konnten. Es hat dasselbe eine graubraune Farbe, ist fest, pulverförmig, ohne Geschmack und Geruch, löst sich sehr wenig im wasserfreien kochenden Alkohol, nicht im siedenden Aether. Es verhält sich ähnlich dem Cerebrot zum Wasser, und giebt, damit erhitzt, eine unklare schleimige Lösung, welche den Geruch des Cephalots entwickelt und sich gegen Reagentien ähnlich wie Cerebrot verhält. Auf Platinblech erhitzt, erweicht es und zersetzt sich, wobei es den Geruch von Fett ausstösst. Es verbrennt mit hellleuchtender Flamme; in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt es Ammoniak.

Die trübe Lösung wurde so weit mit Wasser verdünnt, bis Reactions-

erscheinungen darin wahrgenommen werden konnten. Mineralsäuren bewirken nicht, wie in der Cerebrotlösung, einen augenfälligen Niederschlag. Quecksilberchlorid scheint keine Fällung zu bewirken. Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt eine weisse Fällung. Ganz gleich verhalten sich das essigsaure Kupferoxyd, Zinnchlorür und Eisenchlorid.

Beim Vermischen des Stearokonots mit Salpetersäure erhielt man eine ähnliche schleimige Flüssigkeit, als sie beim Vermischen mit Wasser entsteht; nachdem sie erhitzt worden war, schied sich eine gelbliche fettartige Substanz ab, welche gewaschen und mit Alkohol erhitzt sich in demselben löste. Diese heisse Lösung trübte sich beim Erkalten. Durch einen Zusatz von Wasser wurde die Trübung vermehrt, und durch einen neuen von Ammoniak, mit Unterstützung von Wärme, eine fast klare orangefarbene Lösung erhalten. *(Dr. J. Franz Simon, Handbuch der angewandten mediz. Chemie, Berlin* 1840. *Bd.* 1. *S.* 292 — 302.)

Fritzsche über salpetrige Säure und ihre Verbindung mit Salpetersäure.

Schon im Jahre 1832 hatte der Verf. mit Mitscherlich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man salpetrige Salpetersäure langsam aus der Luft Wasser anziehen lässt, sie sich in zwei grüne Flüssigkeiten umwandelt, welche sich nicht mit einander mischen und sich nach dem Zusammenschütteln eben so wieder von einander sondern, wie es mit einem Gemenge der salpetrigen Salpetersäure und ihrer Auflösung in Salpetersäure der Fall ist.

Bekanntlich sind die Meinungen über die Beobachtungsweise der salpetrigen Salpetersäure noch getheilt, und Berzelius sagt sogar in der letzten deutschen Ausgabe seines Lehrbuches, dass die meisten Chemiker sie noch als eine Oxydationsstufe des Stickstoffs betrachten. Andere sehen sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd an, und diese Meinung, welche bisher darauf begründet war, dass jener Körper durch Wasser grösstentheils in die beiden genannten Bestandtheile zerlegt wird, ist noch in der neueren Zeit durch H. Rose wieder in Anregung gebracht worden, als derselbe eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Schwefelsäure entdeckte, welcher man das salpetersaure Stickstoffoxyd an die Seite stellen könnte. Die Einwirkung des Wassers auf die salpetrige Salpetersäure ist jedoch bisher, obgleich Dulong schon 1816 viel Versuche darüber angestellt hat, noch nicht hinreichend studirt worden, und der Verf. hat sie jetzt in der Hoffnung genauer verfolgt, darin einen entscheidenden Beweis für die dritte Betrachtungs-

weise der genannten Verbindung zu finden, nach welcher sie als ein wasserfreies salpetersaures Salz mit salpetriger Säure als Basis angesehen wird. Er brachte eine gewogene Menge salpetrige Salpetersäure in eine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen wurde, in dessen eine Oeffnung ein in eine sehr feine Spitze ausgezogener Trichter eingepasst war, während die andere durch ein Glasrohr mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand, wie ihn Mitscherlich abgebildet hat. In den Trichter brachte er so viel Wasser, als die in der salpetrigen Salpetersäure nach der Formel $\dddot{\bar{N}}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{\bar{N}}}$ enthaltene Menge Salpetersäure zur Umwandlung in ihr erstes Hydrat mit 14 p. c. Wassergehalt bedurfte, und liess dieses W. in sehr kleinen Tropfen in die mit Eis und Salz umgebene und in fortwährender Bewegung erhaltene Verbindung hineinfallen. Es wurde hierbei nur eine sehr unbedeutende Menge Stickstoffoxydgas entwickelt, und es waren zwei Flüssigkeiten entstanden, deren untere, ungefähr zwei Drittheile der ganzen Menge betragende, eine dunkelgrüne Farbe hatte, während die der oberen grasgrün war. Durch eine Art Scheidetrichter wurden sie von einander getrennt, und jede von ihnen der Destillation unterworfen.

Die untere Flüssigkeit fing schon bei + 17° C. an zu kochen; ihr Kochpunkt stieg jedoch nach und nach bis auf + 28° C. und gleichzeitig verlor sich die grüne Farbe des Rückstandes, welcher endlich *alle Eigenschaften* der salpetrigen Salpetersäure besass; die Farbe des Destillats war fast rein blau und hatte kaum noch einen Stich ins Grüne.

Die obere grasgrüne Flüssigkeit fing erst bei einer Temperatur über + 20° C. an zu kochen, und während ihr Kochpunkt sehr rasch stieg, sammelten sich zwar anfangs einige Tropfen einer blauen Flüssigkeit in der sehr kalt gehaltenen Vorlage, bald aber fing auch Salpetersäure an überzugehen, und als der Kochpunkt auf + 120° C. gekommen war, zeigte sich die Flüssigkeit in der Retorte nur noch schwach gelb gefärbt, und destillirte nun bei dieser Temperatur unverändert über.

Man setzte nun zu einer neuen Menge salpetriger Salpetersäure unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln etwas mehr Wasser hinzu, als die ganze Menge der in ihr enthaltenen Salpetersäure zur Umwandlung in ihr zweites Hydrat bedurfte, und beobachtete auch dabei nur eine höchst unbedeutende Gasentwickelung, wenn die Flüssigkeit während des Mischens durch ein Gemenge von Schnee und Salz sehr kalt gehalten wurde; es hatten sich wieder zwei Flüssigkeiten gebildet, deren obere der im vorigen Versuche erhaltenen ähnlich, die untere aber so dunkelblaugrün gefärbt war, dass sie nur in dünnen Schichten durchsichtig war, und eine so grosse Flüss. besass, dass sie schon beim Ausgiessen in heftiges Kochen gerieth, weshalb man ihre Trennung von der oberen durch den Scheidetrichter nicht bewerk-

stelligen konnte. Beide Flüssigkeiten wurden daher gemeinschaftlich aus der Flasche, in welcher sie sich gebildet hatten, der Destillation im Wasserbade unterworfen, und die sich entwickelnden Dämpfe in eine stark erkältete Vorlage geleitet, welche mit einem pneumatischen Apparate in Verbindung stand; schon bei einer Temperatur unter 0° fing die untere Flüssigkeit an zu kochen, und unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickstoffoxydgas verdichtete sich in der Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, deren Menge sich unbeschadet ihrer Farbe unter fortwährender Steigerung des Kochpunktes vermehrte. Als dieser bis auf + 25° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt, in welche nun bereits die sämmtliche untere Flüssigkeit und auch ein grosser Theil der der oberen die Farbe verleihenden übergegangen war; bei weiterer Erhitzung wurden jetzt nur noch wenige Tropfen der blauen Flüssigkeit erhalten, und als Rückstand blieb eine hellgrün gefärbte Salpetersäure.

Bei mehrmaliger Wiederholung des letzteren Versuches gelang es nicht, während der Destillation der gemengten Flüssigkeiten einen constanten Kochpunkt zu erhalten, und auch die Temperatur, bei welcher das Kochen begann, war in den verschiedenen Versuchen verschieden und lag zwischen — 10° C. und 0°; jedesmal beobachtete man, und zwar namentlich im Anfange der Destillation, eine Entwickelung von Stickstoffoxydgas, dessen Menge zu bedeutend war, um sie nicht verdichteten und durch das Wasser zersetzten salpetrigen Dämpfen zuschreiben zu können. Als man die indigblauen Destillate mehrmaligen Destillationen unterwarf, beobachtete man ebenfalls eine nicht unbedeutende Gasentwickelung. und auch hinsichtlich ihres Kochpunktes erhielt man dieselben Resultate, wie bei den genannten Flüssigkeiten; das Kochen begann unter 0°, und wenn der Kochpunkt bis auf + 28° C. gestiegen war, was verhältnissmässig rasch erfolgte, verhielt sich der Rückstand ganz wie reine salpetrige Salpetersäure, welche kaum noch eine Spur einer grünlichen Färbung besass. Bei weiteren Wiederholungen der Destillation der übergegangenen blauen Flüssigkeit erhielt man im Wesentlichen immer dieselben Resultate, und diese scheinen nur durch die Annahme erklärlich, dass die salpetrige Säure, als welche der Verf. die indigblaue Flüssigkeit betrachtet, sich bei der Destillation zersetzt, indem Stickstoffoxydgas entweicht und salpetrige Salpetersäure sich bildet; die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zur Salpetersäure ruft diese Zersetzung hervor, eine gewisse Menge der gebildeten Doppelsäure scheint ihr jedoch wiederum ein Ziel zu setzen, denn beim Kochen einer Flüssigkeit, deren Kochpunkt + 15° und darüber betrug, bemerkte ich keine Gasentwickelung mehr.

Man könnte nun zwar dieser Erklärungsart eine andere entgegensetzen, indem man, wie schon Gay-Lussac und Dulong vermuthungsweise gemeint haben, die blaue oder grüne Flüssigkeit als eine mechanische Auflösung von

mehr oder weniger Stickstoffoxydgas in der salpetrigen Salpetersäure betrachtet; allein wenn es schon unerklärlich und mit unseren Erfahrungen unvereinbar wäre, dass eine gelbe Flüssigkeit durch eine mechanische Absorption eines farblosen Gases und ohne dabei eine chemische Veränderung zu erleiden, in eine blaue Flüssigkeit umgewandelt werde, so lässt sich diese Ansicht auch noch durch die über die Einwirkung von Stickstoffoxydgas auf Salpetersäure zu machenden Versuche hinreichend wiederlegen. Lässt man nämlich durch Salpetersäure, welche etwas schwächer als das zweite Hydrat ist, Stickstoffoxydgas, welches vorher durch Wasser von anhängender salpetriger Säure gewaschen ist, hindurchstreichen, so erhält man, wie man auch schon früher beobachtet hat, eine rein blaue Flüssigkeit, welche in jeder Beziehung derjenigen ähnlich ist, die man durch Vermischen der rauchenden Salpetersäure mit Wasser darstellen kann. Unterwirft man nun diese blaue Flüssigkeit der Destillation, so erhält man in der sehr kalt zu haltenden Vorlage jederzeit eine, wenn auch geringe Menge einer tiefblauen Flüssigkeit, die sich in jeder Beziehung wie die auf oben angegebenem Wege dargestellte verhält. Es findet also durch das Stickstoffoxydgas eine chemische Veränderung der Salpetersäure statt, und es verbinden sich diese beiden Körper chemisch zu salpetriger Säure, welche, wenn viel Wasser gegenwärtig ist, sich mechanisch mit blauer Farbe in der Salpetersäure auflöst und daraus durch Destillation gewonnen werden kann, bei Gegenwart von weniger Wasser hingegen mit der Salpetersäure eine chemische, salzartige Verbindung von gelber Farbe eingeht, welche die Salpetersäure gelb färbt.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich nun in folgende wesentliche Punkte zusammenfassen:

1) Die salpetrige Salpetersäure wird durch Wasser so zersetzt, dass sich wasserhaltige Salpetersäure (das zweite Hydrat, $\dddot{\overline{N}}$ + 5 Aqu.) und wasserfreie salpetrige Säure bildet. Geschieht die Zersetzung bei einer Temp. von — 20° C., so scheidet sich die salpetrige Säure als eine indigblaue Flüssigkeit ab, und es erfolgt keine Entwickelung von Stickstoffoxydgas; bei einer höhern Temperatur hingegen findet eine Gasentwickelung statt, welche theils von unzersetzt sich verflüchtigender salpetriger Säure und theils von einer Zersetzung derselben in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas hervorgebracht wird.

2) Da die bei der Zersetzung der salpetrigen Salpetersäure durch W. bei der gewöhnlichen Temperatur statt findende Gasentwickelung nur eine secundäre, durch die Eigenschaften der salpetrigen Säure bedingte Erscheinung ist, so kann sie keinen Grund mehr abgeben, die fragliche Verbindung als ein salpetersaures Stickstoffoxyd zu betrachten; ihr Zerfallen in salpetrige Säure und wasserhaltige Salpetersäure durch Wasser beweist vielmehr ent-

scheidend, dass man sie als eine wasserfreie salpetersaure salpetrige Säure anzusehen hat, als einen salzartigen Körper also, aus welchem die Basis, die salpetrige Säure, durch eine stärkere, das Wasser, ganz einfach abgeschieden wird. Das Verhalten der salpetrigen Salpetersäure gegen Basen, mit welchen sie ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen liefert, enthält einen weiteren Beweis zu Gunsten dieser letzteren Ansicht, und man muss daher der Bezeichnungsweise der Salze gemäss den Namen salpetrige Salpetersäure in salpetersaure salpetrige Säure umändern.

3) Die salpetrige Säure ist in ihrem reinen Zustande eine ungemein flüchtige Flüssigkeit von tief indigblauer Farbe, sie ist jedoch ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen sehr schwer rein darzustellen. In grösstmöglichster Reinheit erhält man sie durch Zersetzung ihres salpetersauren Salzes mittels Wasser und Auffangen der ersten Quantitäten der bei gelinder Destillation übergehenden Flüssigkeit. Die so erhaltene salpetrige Säure kocht schon unter 0°, vielleicht sogar unter — 10° C., schon bei ihrem Kochpunkte aber fängt sie an sich zu zersetzen; ihre Neigung, mit der Salpetersäure eine salzartige Verbindung einzugehen, ruft diese Zersetzung hervor, bei welcher Stickstoffoxyd gasförmig entweicht, während salpetersaure salpetrige Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Zu den Eigenschaften der salpetrigen Säure gehört noch die, in Wasser von 0° in nicht unbedeutender Menge ohne Zersetzung auflöslich zu sein; diese Auflösung besitzt eine schwach bläuliche Farbe, und entwickelt bei der geringsten Erwärmung in reichlicher Menge Stickstoffoxydgas.

Was die bisherigen Darstellungsweisen der salpetrigen Säure betrifft, so ergiebt sich aus Vorstehendem von selbst, dass man durch sie kein reines Produkt erhalten hat, da bei keiner derselben ein rein blaues Präparat erhalten wurde. Die von Dulong durch starkes Erkälten eines Gemenges von 4 Maass Salpetergas auf ein Maass Sauerstoffgas erhaltene grüne Flüssigkeit enthielt nach seinen eigenen Beobachtungen viel von der gelben Doppelverbindung, und deshalb ist der Verf. geneigt zu glauben, dass auch die von Liebig neuerdings angegebene Methode mangelhaft ist, denn auch dieser beschreibt die salpetrige Säure als eine grüne Flüssigkeit.

Bei Gelegenheit der Darstellung der salpetersauren salpetrigen Säure zu den vorstehenden Versuchen wurde noch die Erfahrung gemacht, dass die Temperatur, bei welcher diese Verbindung erstarrt, falsch angegeben ist. Nach Berzelius Lehrbuch liegt sie bei — 40° C. ungefähr, in der That aber ist nur eine Temperatur von — 13°5 C. nöthig, damit die salpetrige Salpetersäure feste Form annehme; es ist aber dazu eine vollkommene Abwesenheit von überschüssiger Salpetersäure erforderlich. Diese erreicht man durch Umdestilliren, wobei man jederzeit die salpetersaure salpetrige Säure bei An-

wendung einer bis — 20° erkälteten Vorlage in fester Form erhält. Beim Aufthauen findet man dann für den Gefrierpunkt — 13°,5 C.; versucht man jedoch die aufgethaute Flüssigkeit wieder zum Festwerden zu bringen, so gelingt dies gewöhnlich erst unter — 30° C., weil fast immer schon etwas freie Salpetersäure mit übergegangen ist, durch welche eine Trübung in der Flüssigkeit beim starken Abkühlen hervorgebracht wird. Es ist demnach, eben so wie sich salpetersaure salpetrige Säure in Salpetersäure auflöst, auch Salpetersäure in der Doppelsäure etwas auflöslich. (*Bull. scientif. de Pétersb. T. VII. p.* 329 — 336.)

Kleinere Mittheilungen.

Alloxantinamid nennt BERZELIUS die Dialursäure von LIEBIG und WÖHLER und glaubt, dass die mit Schwefelwasserstoff behandelte Alloxantinlösung vor der Fällung mit Ammoniak einen eigenthümlichen Körper $C_4 N_2 H_6 O_5$ enthalte, welchen er Alloxantan nennt. (*Jahresb. XVIII. p.* 571.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



18. Novbr. 1840. №. 49.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Ueber die Oelsäure, von Varrentrapp.

Die Oelsäure ist noch wenig gekannt; selbst die neueste Analyse von Laurent machte eine neue Untersuchung nicht überflüssig, da sich die Oelsäure bei der Destillation fast gänzlich zersetzt, L. aber eine destillirte Oelsäure untersuchte.

Unter den nicht trocknenden Oelen, denn die trocknenden enthalten nach Redtenbacher eine ganz andere Säure, ist das Mandelöl wegen seines geringen Gehalts an Margarin das passendste zu Darstellung der Oelsäure. Es wurde mit Kalilauge zu einem vollkommen klaren Seifenleim gekocht und dieser mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde nun bei 100° C. mehrere Stunden lang mit Bleioxyd digerirt; das hierdurch erhaltene Gemenge von öl- und margarinsaurem Bleioxyd wurde alsdann nach der von Gusserow vorgeschlagenen Methode mit Aether gemischt und in der Kälte einige Zeit stehen gelassen. Der Aether löst saures, ölsaures Bleioxyd mit grosser Leichtigkeit auf, während das margarinsaure Salz in der Kälte vollkommen unlöslich darin ist, und gemengt mit sehr basisch ölsaurem Bleioxyd zurückbleibt. Aus dem beim Filtriren erhaltenen Rückstand wurde durch Salzsäure die fette Säure geschieden, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 60° schmilzt und alle Eigenschaften der Margarinsäure besitzt.

Das in Aether gelöste ölsaure Bleisalz wurde mit seinem gleichen Volumen Wasser, dem hinreichend Salzsäure zugesetzt war, stark geschüttelt.

Die Oelsäure trennt sich sogleich, in dem Aether gelöst, vollkommen und schwimmt oben auf, während das sich ausscheidende Chlorblei schnell zu Boden sinkt. Die mit Aether gemengte Säure filtrirt sehr schnell und ist stets vollkommen frei von Blei.

Sie ist nun, nach dem Abdestilliren des Aethers und vollständiger Verdampfung des Wassers im Wasserbade, eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, mit all den physikalischen Eigenschaften, wie Chevreul sie beschreibt. Sie ist die veränderlichste und am leichtesten zersetzbare von den fetten Säuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie schon durch den ersten Tropfen stark gebräunt, eben so, wenn auch erst bei längerer Einwirkung, durch salzsaures Gas; selbst nicht sehr concentrirte Salzsäure wirkt sichtbar darauf ein, indem sie ihre Farbe verdunkelt.

Es ist bei der Bindung der fetten Säuren an Bleioxyd nicht nöthig, ja nicht einmal zweckmässig, so viel Bleioxyd zuzusetzen, als zur Sättigung beider Säuren erfordert wird. Alle Margarinsäure verbindet sich zuerst mit der Basis, und bei einem geringeren Gehalte der Oelsäure an Bleioxyd bedarf man weit weniger Aether zur Lösung dieses Salzes.

Ganz so wie das Mandelöl wurde die rohe Oelsäure aus dem Ochsenfett zu ihrer Reinigung behandelt. Die rohe Säure war aus der *Stearinsäurefabrik* von Merck erhalten worden, wo sie von der Stearinsäure durch Pressen in der Wärme getrennt wird. Sie war bräunlich gefärbt und konnte durch Digestion mit thierischer Kohle und Alkohol nur wenig entfärbt werden.

Nachdem die meiste darin enthaltene Stearinsäure durch Filtration bei 0° getrennt worden war, wurden die letzten Antheile durch Bleioxyd und Behandlung mit Aether entfernt. Nach Abscheidung des Bleioxyds aus der ätherischen Lösung vermittels Salzsäure, wird die Oels. nochmals an Alkali gebunden, alsdann wird die Seife aus ihrer vollkommen klaren Lösung vermittels Kochsalz ausgeschieden, wieder gelöst und ausgesalzen, so oft, als die salzhaltige Flüssigkeit noch etwas gefärbt erscheint. Es ist zweckmässig, nebst dem Kochsalz jedesmal eine kleine Menge kohlensauren Alkali's zuzusetzen, wodurch die färbende Substanz leichter gelöst wird. Man erhält hierdurch eine vollkommen weisse Seife, welche bei der Zerlegung vermittels Weinsteinsäure, eine nur gelblich gefärbte Oelsäure liefert.

Das Oelsäurehydrat, auf die beschriebene Weise aus beiden Fetten dargestellt, gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

Aus Mandelöl:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	=	76,73	76,59	76,35	76,48	76,60	76,74	77,18
H	=	11,89	11,76	12,06	11,96	11,99	11,90	11,74
O	=	11,38	11,65	11,59	11,56	11,41	11,36	11,08

Aus Ochsenfett:

	8.	9.	10.			
C	= 76,53	76,39	76,45	44 =	3363,14	77,10
H	= 11,84	12,03	12,18	80 =	499,18	11,44
O	= 11,63	11,58	11,37	5 =	500,00	11,46
					4362,32	100,00

Nur die zur ersten, zweiten und achten Analyse angewandte Substanz war Oelsäure, die keiner weiteren Behandlung als der vorgeschriebenen unterworfen worden war. Alle übrigen Analysen wurden mit Säure angestellt, welche aus weiter unten zu erwähnenden Präparaten der Oelsäure ausgeschieden war.

Vermittels kohlensauren Natrons stellte man aus der reinen Oelsäure des Mandelöls sowohl wie aus der im Ochsenfett enthaltenen die Natronseifen dar. Bei Anwendung von nicht zuviel Wasser bilden sie vollkommen klare, ziemlich zähe Seifenleime. Die Seifen wurden durch Kochsalz ausgeschieden, mehrmals wieder in Wasser gelöst und ausgesalzen, um sie vollkommen farblos zu erhalten. Vollständig getrocknet, wurden sie in absolutem Alkohol gelöst. Bei vollständigem Erkalten desselben und längerem Stehen krystallisirt das Natronsalz zum grössten Theil heraus; hierbei ist es wesentlich, einen absoluten Alkohol anzuwenden, wenn nicht ein sehr grosser Theil des Salzes gelöst bleiben soll, da es in Alkohol weit löslicher ist und zu einer syrupdicken Flüssigkeit verdampft werden kann, ohne heraus zu krystallisiren.

Mit dem zweimal aus Alkohol krystallisirten Natronsalz und salpetersaurem Silberoxyd versuchte man das Silbersalz darzustellen. Es wird als ein weisser, sehr voluminöser, in Alkohol und Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich leicht mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Schon in lauwarmem Wasser verliert er seine voluminöse Beschaffenheit, backt zusammen und schmilzt in heisserem zu einer pflasterähnlichen Masse. Versucht man ihn in der Wärme zu trocknen, so bräunt sich das Salz schon, bevor es vollkommen trocken ist, selbst bei einer weit unter der Siedhitze des Wassers liegenden Temperatur. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, schrumpft es zu einer theilweise pflasterähnlichen Masse zusammen, die sich zwar zerbröckeln lässt, jedoch so weich ist, dass man sie kneten kann wie weiches Pflaster. Hieraus lässt sich nur sehr schwer das Wasser vollkommen entfernen; ans Licht gebracht, bräunt sich die vorher gelbliche Masse sehr schnell. Es war nicht möglich, constante Resultate bei der Atomgewichtsbestimmung zu erhalten.

Man stellte daher, vermittels Chlorbaryum, aus der Natronlösung das ölsaure Barytsalz dar. Auch diese Fällung muss in vollkommen kalten Lösungen bewerkstelligt werden. Man erhält einen sehr voluminösen, leichten,

blendend weissen Niederschlag, der in lauwarmem Wasser zusammenbackt, in kochendem zu einer zähflüssigen Masse schmilzt. Durch Schmelzen im Wasserbade von allem Wasser befreit, ist es eine vollkommen durchsichtige, gelblich-weisse, in der Wärme zähe, in der Kälte sehr spröde, zerreibliche Masse, die nach und nach aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, opak und weich wird. Noch auf zwei anderen Wegen erhielt man das Barytsalz von vollkommen derselben Zusammensetzung; erstens, indem man die Oelsäure mit wenig überschüssigem Ammoniak versetzte, die erhaltene wässrige Lösung mit Chlorbaryum fällte, schnell und vor dem Luftzutritt geschützt filtrirte und auswusch; zweitens durch Kochen von Oelsäure mit Barytwasser; die Verbindung entsteht schon, wenn beide kalt mit einander geschüttelt werden. Das Barytsalz besteht aus:

C	= 64,52	64,58	44 =	3363,14	64,59
H	= 9,42	9,59	78 =	486,70	9,35
O	= 7,72	7,49	4 =	400,00	7,68
Ba Ö	= 18,34	18,34	1 =	956,88	18,38
				5206,72	100,00

$C_{44}\ H_{78}\ O_4$ ist hiernach die Formel für die hypothetisch wasserfreie Säure, und ihr Atomgewicht 4249,84.

Durch Metalloxyde kann 1 Atom Wasser im Hydrate dieser Säure vertreten werden; sie ist also eine einbasische Säure und ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{44}\ H_{78}\ O_4 + H_2\ O$ auszudrücken.

Man stellte nun noch den Aether dieser Säure dar, indem man 1 Th. Oelsäure ohngefähr in ihrem dreifachen Volumen Alkohol löste und einen raschen Strom von salzsaurem Gase hineinleitete. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei und die Aetherbildung beginnt sogleich. Nach wenigen Minuten scheidet sich aller ölsaure Aether von der alkoholischen Flüssigkeit ab, weit früher als der Alkohol mit Salzsäure gesättigt ist. Von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt, wurde er mehrmals mit gewöhnlichem Spiritus geschüttelt, wovon er nur wenig gelöst wird, während die Oelsäure sich in ihrem gleichen Volumen Spiritus löst. Der Aether hat ein grösseres spec. Gewicht als der Spiritus, aber ein kleineres als das Wasser. Durch mehrmaliges Schütteln mit diesem werden die letzten Antheile von Alhohol entfernt. Er wird abgenommen und über Chlorcalcium von den letzten Spuren Wasser befreit. Er besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.			
C	77,99	77,97	77,80	77,95	48 =	3668,88	77,76
H	11,95	11,93	12,09	11,81	88 =	549,09	11,64
O	10,06	10,10	10,11	10,24	5 =	500,00	10,60
	100,00	100,00	100,00	100,00		4717,97	100,00

Destillirbar ist dieser Aether nicht; Alkohol und Kohlenwasserstoff sind Produkte der Destillation und in der Retorte bleibt eine nicht unbedeutende Menge von Kohle.

Wird Oelsäure destillirt, so erhält man, nebst einer bedeutenden Menge nicht condensirbaren Gases, welches sich dem Anscheine nach gleichförmig während der ganzen Destillation entwickelt, ein sehr flüssiges, stark das Licht brechendes Destillat, aus welchem sich beim Erkalten eine feinkrystallinische, sehr voluminöse Substanz ausscheidet. Wird die Operation nicht eher unterbrochen, als bis alles übergegangen und der Boden der Retorte schwach glüht, so sieht man eine beträchtliche Menge Kohle zurückbleiben.

Das Gas besteht aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. Das condensirbare Destillat besteht bei weitem der grössten Menge nach aus einem Kohlenwasserstoff, aus etwas mit überdestillirter unzersetzter Oelsäure (Analyse 5 und 6) und aus der krystallinischen Substanz, der Fettsäure.

Durch blosses Auskochen mit Wasser ist diese leicht von dem übrigen Destillate zu trennen, da sie in kochendem Wasser ausnehmend löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt sie, der Benzoësäure sehr ähnlich, fast vollständig heraus.

Um den Kohlenwasserstoff von der Oelsäure zu trennen, kann man nicht, wie bei der Margarin- oder Stearinsäure, das Kalksalz oder ein anderes mit Aether ausziehen, da alle ölsauren Gase löslicher in Aether sind. Es bleibt daher hier nichts anderes übrig, als durch lang fortgesetztes Destilliren des Gemisches mit Wasser, welches man stets wieder ersetzt, den Kohlenwasserstoff zu entfernen. Der mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Körper gab bei einer Verbrennung folgendes Resultat: 85,71 *C*, 13,02 H, 1,27 O.

Diese Flüssigkeit kann ohne Hinterlassung von Kohle destillirt werden; ihr Siedepunkt wechselt dabei aber fortwährend und steigt von ohngefähr 160° an bis 280° und darüber.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten der Oelsäure bei der Destillation erklärt sich auch, weshalb die Destillationsprodukte von Fetten, welche aus Margarin oder Stearin mit Olein bestehen, wie z. B. Schweineschmalz und Olivenöl, nach dieser Operation eine grössere Consistenz besitzen als vorher, weil nämlich die Margarinsäure in dem Kohlenwasserstoff nur höchst wenig löslich ist, während Margarin von Olein in grosser Menge aufgenommen wird, ohne dies nur einmal gestehen zu machen.

Oelsäure wurde mit etwas überschüssigem Kalihydrat und wenigen Tropfen Wasser in einer Silberschale erwärmt, um sie zu verseifen, dann wurde ohngefähr das doppelte Gewicht der Oelsäure an Kalihydrat zugesetzt und dieses Gemenge unter stetem Umrühren langsam bis zum Schmelzen des Kali's

erwärmt. Es ist gut, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zuzusetzen, um eine zu rasche Erhitzung zu vermeiden. Bei sorgfältiger Behandlung wird die Masse nicht geschwärzt, sondern nur braungelb gefärbt. In dem Augenblick, wo die Temperatur bis auf den Schmelzpunkt des Kali's durch die ganze Masse hindurch gestiegen ist, tritt eine Entwickelung von Wasserstoff ein, welches sogleich an der wenig leuchtenden Flamme, mit der es verbrennt, erkannt wird. So wie diese Einwirkung eingetreten ist, muss die Operation als beendet betrachtet werden; man entfernt rasch das Feuer und wirft die erhaltene Masse in kaltes Wasser, wodurch ein grosser Theil des noch freien Kali's gelöst wird. Bei Anwendung von nicht zu viel Wasser ist die Lauge so stark, dass die Seife ungelöst darauf schwimmt. Sie wird abgenommen, mehrmals in Wasser gelöst und ausgesalzen, wodurch der grösste Theil der durch zu starkes Erhitzen von einzelnen Theilen entstandenen, färbenden Materie gelöst wird.

Aus der so erhaltenen Seife scheidet man mittels verdünnter Salzsäure die fette Säure aus. Es ist dies jetzt nicht mehr eine flüssige Substanz, wie die Oelsäure, sondern sie erstarrt nun beim beginnenden Erkalten der Flüssigkeit gross krystallinisch. Nach einmaligem Auflösen und Krystallisiren in Alkohol schmolz die rohe Säure bei 56°, durch zweimaliges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt bis auf 62° erhöht werden; weitere Behandlung mit Alkohol veränderte denselben nicht mehr. Durch diese Operation wurde die Säure vollkommen weiss, sehr glänzend und fein krystallinisch erhalten. Nach dem Schmelzen auf Wasser und dann im Wasserbade, um Alkohol und Wasser vollständig zu entfernen, bildete sie eine krystallinische, sehr zerreibliche, schneeweisse Masse.

Ganz auf dieselbe Art wurde eine Quantität der reinen Elaidinsäure von Meyer behandelt; sie lieferte eine mit der aus Oelsäure entstandenen vollkommen identische Säure.

	Aus Oelsäure.		Aus Elaidinsäure.				
	I.	II.	III.	IV.			
C =	75,30	75,51	75,41	75,55	32 =	2445	75,69
H =	12,25	12,22	12,20	12,36	62 =	386	11,97
O =	12,45	12,27	12,39	12,09	4 =	400	12,34
						3231	100,00

Das Natronsalz wurde durch Verseifen der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten, durch zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol vollkommen gereinigt. So dargestellt, bildet es ein seidenglänzendes, sehr feinschuppig krystallinisches Salz. Es wurde in Spiritus gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der hierdurch entstehende Niederschlag ist blendend weiss,

sehr locker und etwas gallertartig, wenn er aus kalten Lösungen gefällt wird; aus heissen ist er körniger und leichter auszuwaschen. Vollkommen unlöslich ist er ebenso wenig in Wasser als eines der Silbersalze der übrigen fetten Säuren, besonders verliert man nicht unbedeutend davon, wenn man die spirituöse Lösung, woraus er gefällt wurde, vor dem Abfiltriren nicht vollständig erkalten lässt und nicht mit Wasser verdünnt. Feucht muss er vor der direkten Einwirkung des Lichts bewahrt werden, trocken ist dies ohne wahrnehmbaren Einfluss.

Er besteht aus:

C	53,86	53,22	32	=	2445,9	53,54
H	8,43	8,42	60	=	374,4	8,20
O	37,71	38,36	1	=	300,0	6,50
Ag O			1	=	1451,6	31,76
					4571,9	100,00

Auf ähnliche Art, wie das Silbersalz, war aus dem Natronsalz die Barytverbindung dargestellt worden. Sie ist ein leichter, voluminöser, ganz weisser Niederschlag, der bei 100° nicht schmilzt oder weich wird und der 23,01 p. c. Baryt enthält.

Ein Theil der oben erwähnten Flüssigkeit, in der alles freie Kali nebst den etwa gebildeten, in Wasser löslichen Substanzen enthalten sein musste, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt. Es entwickelte sich hierbei nur eine verhältnissmässig geringe Menge von Kohlensäure, so dass sie nicht als direktes Produkt der Einwirkung des Kali's auf die Oelsäure und Elaidinsäure betrachtet werden kann. Bei Uebersättigung der Flüssigkeit mit Schwefels. wurde ein starker Geruch nach Essigsäure bemerkt, und die Destillation lieferte eine nicht unbeträchtliche Menge eines ziemlich concentrirten Essigs.

Ein anderer Theil der Flüssigkeiten wurde mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand, der sich als oxalsaurer Kalk zu erkennen gab. Die hierdurch nachgewiesene Oxalsäure ist jedoch in nicht sehr beträchtlicher Menge vorhanden und gewiss nur als ein secundäres Zersetzungsprodukt zu betrachten.

Sehr einfach erklärt sich die Bildung der grossen Menge von Essigsäure sowohl aus der Oel- als Elaidinsäure, wenn man deren Formeln (nach Varrentrapp und Meyer) mit denen der neuerzeugten Säure vergleicht. 1 At. Oelsäure + 8 O ist = 1 At. neue Säure und 3 At. Essigsäure, und 1 At. Elaidinsäure + 7 O ist = 2 At. neue Säure und 2 Atome Essigsäure.

Leider war es bis jetzt unmöglich, den Körper näher zu untersuchen, der gleichzeitig mit der Elaidinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oelsäure entsteht. Man kann deshalb noch nichts Bestimmtes über die

Bildung der Elaidinsäure aus der Oelsäure sagen. Die Wirkung der salpetrigen Säure scheint jedoch sicher die zu sein, dass sie die Elemente der Oelsäure veranlasst, in zwei Körper zu zerfallen, deren einer die Elaidins. ist, während mit dem andern sich die salpetrige Säure zu einer rothen, in Alkohol und Aether leicht, jedoch auch in Wasser nicht unlöslichen Verbindung vereinigt, was daraus hervorzugehen scheint, dass, wenn man die Mutterlauge, aus der die Elaidinsäure so viel als möglich auskrystallisirt ist, mit Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, sogleich die ganze Masse schwarz wird durch die Einwirkung des Eisenoxyduls auf die salpetrige S. (*Ann. der Pharm.* XXXV. *S.* 196—215.)

Ueber die Fettsäure (*acidum sebacicum*), von Redtenbacher.

Die vorliegende Untersuchung giebt, indem sie die analytischen Resultate Dumas bestätigt, das interessante Ergebniss, dass die Fettsäure nur aus der Oelsäure entsteht.

Die meisten Fette, thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, geben bei der Destillation Fettsäure. — Wenn man Ochsentalg, Schweinefett, Olivenöl, Nussöl oder Leinöl etc. destillirt, so giebt das Destillat *Fettsäure.* Talgsäure und Margarinsäure, für sich destillirt, geben aber, wenn sie rein waren, keine Spur Fettsäure, eben so wenig als Glyceryloxyd.

Wenn man Oelsäure für sich destillirt, so enthält das Destillat, ausser andern Bestandtheilen, eine reichliche Menge Fettsäure, die sich nicht vermehrt, ob die Oelsäure frei oder nicht frei von festen fetten Säuren war.

Wenn man Wachs destillirt, so giebt das Destillat keine Fettsäure; im Wachse kann daher keine Oelsäure der Art sein. Ebenso verhält sich das Wallrath.

Da die Fettsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich, durch ihr Ansehen und ihre Reactionen auf Blei-, Quecksilber- und Silbersalze, mit denen sie weisse Niederschläge giebt, leicht zu erkennen ist, da das Destilliren von wenigen Grammen eines Fettes hinreicht, und das Auskochen des Destillats mit Wasser in kurzer Zeit bewerkstelligt ist, so ist zugleich die Fettsäure das bequemste Reagens auf Oelsäure in irgend einer fetten Substanz. Dies gilt insbesondere, wenn man Stearin und Margarin darstellt; man hatte bisher kein sicheres Mittel, um auf die Reinheit dieser Substanzen von Olein zu schliessen, ausser die Verseifung und Bestimmung des Schmelzpunktes der ausgeschiedenen Säure.

Es wurden Olivenöl, Schweinefett und Ochsentalg destillirt und das Destillat mit Wasser mehrmals ausgekocht. Die ersten Portionen des Was-

sers, womit das Destillat gekocht wird, gestehen jedesmals beim Erkalten zu einem Brei der feinsten Krystallnadeln. Auch wenn man zum dritten- und viertenmal auskocht, enthält das Wasser, dem Anscheine nach, noch ziemlich viel Fettsäure. Die so gewonnene Säure wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, neuerdings in kochendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, um mechanisch anhängendes Fett zu entfernen, und die beim Erkalten herauskrystallisirende Säure auf dieselbe Weise so lange behandelt, bis sie ganz weiss war und allen brenzlichen Geruch verloren hatte. Ein Versuch, das Destillat der Fette mit Wasser, dem Ammoniak zugesetzt war, auszukochen und die Säure aus dem leicht löslichen Ammoniaksalze auszuscheiden, gab weder eine grössere Menge, noch reinere Säure.

Die nach der ersteren Methode erhaltene Säure erscheint in weissen, perlmutterglänzenden, nadelförmigen und schmalblättrigen, äusserst lockern Krystallen, der Benzoësäure sehr ähnlich. Sie schmeckt und reagirt schwach sauer, verliert bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt bei 127°, erstarrt in der Kälte krystallinisch und sublimirt bei höherer Temperatur; der Dampf wirkt eingeathmet kratzend und riecht ähnlich wie der Dampf aller fetten Säuren; in allen übrigen Eigenschaften verhält sie sich gerade so, wie sie Berzelius beschrieben. Sie besteht aus:

C	60,01	10	= 764,4	59,87
H	8,81	18	= 112,3	8,78
O	31,18	4	= 400,0	31,35
	100,00		1276,7	100.00

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das Silbersalz dargestellt durch Fällen von Silberlösung mit fettsaurem Ammoniak. Es ist ein weisser, käsiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag; in einer Glasröhre erhitzt, giebt es reducirtes Silber und ein weisses, krystallinisches, der Fettsäure ähnliches Sublimat. Es besteht aus:

C	29,61	10	= 764,4	29,21
H	3,97	16	= 99,8	3,82
O	10,97	3	= 300,0	11,47
Ag O	55,45	1	= 1451,6	55,50
	100,00		2615,8	100,00

Die Fettsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den alkalischen Erden und schweren Metalloxyden grösstentheils schwer- oder unlösliche Niederschläge, die mehr oder weniger gefärbt sind, wenn es die Basis ist.

Das fettsaure Kali wurde dargestellt durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Fettsäurehydrat. Es krystallisirt aus seiner concentrirten

Auflösung in kleinen, körnigen, warzigen Krystallen, ist in Wasser leicht löslich, nicht zerfliesslich und in absolutem Alkohol wenig löslich. Es besteht aus:

C	43,59	10	=	764,4	43,56
H	5,95	16	=	99,8	5,69
O	} 50,46	3	=	300,0	17,12
Ka O		1	=	589,9	33,63
	100,00			1754,1	100,00

Bei Behandlung des neutralen Salzes mit überschüssiger Fettsäure, krystallisirt letztere unverändert heraus; eben so wenig gelang es, aus dem Salze mit absolutem Alkohol ein anderes Salz auszuziehen, dessen Säure Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze nicht gefällt hätte.

Das fettsaure Natron ist dem Kalisalz ähnlich, nur etwas leichter in Wasser löslich.

Fettsaures Ammoniak ist in Wasser sehr leicht löslich, undeutlich krystallisirbar, verliert beim Trocknen Ammoniak und reagirt dann sauer.

Chlorcalcium giebt mit fettsaurem Ammoniak einen Niederschlag von fettsaurer Kalkerde, die im Wasser ziemlich schwer löslich ist. Aus ihrer sehr verdünnten Auflösung krystallisirt sie beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in feinen, weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen. Diese bestehen aus:

C	50,18	10	=	764,4	50,27
H	6,76	16	=	99,8	6,57
O	20,15	3	=	300,0	19,74
Ca O	22,91	1	=	356,0	23,42
	100,00			1520,2	100,00

Um die Zusammensetzung der Fettsäure auch in einer Verbindung mit einer organischen Basis zu bestätigen, stellte man fettsaures Aethyloxyd dar. Man erhält es sehr leicht, wenn man Fettsäurehydrat in wenig Alkohol löst, durch die Lösung salzsaures Gas bis zur Sättigung leitet und durch gelindes Erwärmen das gebildete Aethylchlorür forttreibt. Der rückständige Aether wird mit Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist, gewaschen, über Chlorcalcium vom Wasser befreit und dann rectificirt. Er ist eine ölige, ungefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Melonen, leichter als Wasser, wird bei — 9° C. starr und krystallinisch, kocht über der Siedhitze des Wassers, lässt sich unverändert destilliren und wird durch Kali wieder in Alkohol und Fettsäure zerlegt. Er besteht aus:

C	65,33	14 =	1070,0	65,56
H	10,24	26 =	162,2	9,93
O	24,43	4 =	400,0	24,51
	100,00		1632,2	100,00

(*Ann. der Pharm. XXXV. S.* 188—196.)

Spec. Gewicht mehrer Gase, nach Bineau.

Der Verf. hat diese spec. Gewichte theils durch Versuche nach Dumas's Methode, theils durch Rechnung nach anderen Versuchen bestimmt. Folgende sind die Resultate:

	Gefunden	Berechn.	Condensirt
Wasserhaltige Ameisensäure [1]	1,50	1,593	von 5 einfachen Vol. zu 2.
Selenwasserstoffgas [2]	—	2,795	„ 3 „ „ „ 2.
Tellurwasserstoffgas	—	4,489	„ 3 „ „ „ 3.
Festes Chlorcyan [3]	6,35	6,3879	„ 9 „ „ „ 2.
Bromcyan [4]	—	3,607	„ 3 „ „ „ 2.
Chromsuperchlorid und Chromsäure [5]	5,5	5,480	„ 15 „ „ „ 6.
Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoff [6]	—	2,769	„ 6 „ „ „ 4.
Phosphorwasserstoff mit Bromwasserstoff	—	1,906	„ 6 „ „ „ 4.

---

[1] 1 Volum Ameisensäuregas und 1 Volum Wassergas, verbunden zu 2 Vol. wasserhaltiger Ameisensäure.

[2] Bei diesem und dem folgenden ist nur durch den Versuch bestimmt, dass ihr Volum mit dem des Wasserstoffs gleich ist. Das Uebrige ist aus dem Atomgewicht des Selens und des Tellurs berechnet.

[3] Die Condensation dieses Gases ist merkwürdig, denn es enthält, wenn anders die Wägung richtig ist, auf jedes Volum $1\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $1\frac{1}{4}$ Vol. Chlorgas. Das hiermit isomerische gasförmige Chlorcyan hat nur $\frac{1}{3}$ so grosses spec. Gewicht, und besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas, oder aus 1 Vol. von jedem ohne Verdichtung.

[4] Bineau bemerkt, dass es bei + 15° nicht in Gas verwandelt werden könne, sondern über + 40° dazu bedürfe. Das spec. Gewicht ist aus dem Versuche berechnet, dass das Gas bei dem Verbrennen ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäuregas liefert und also sein halbes Volum Kohlenstoff in Gasform enthält.

[5] Wir kommen darauf weiter unten wieder zurück.

[6] Es besteht aus gleichen Volumen von beiden ohne Condensation; so wie

	Gefunden	Berechn.	Condensirt
Wasserfreies kohlensaures Ammoniak [1]	—	0,902	von 11 einfachen Vol. zu 6.
Ammonium-Sulfhydrat [2]	—	0,884	„ 14 „ „ „ 8.
Ammonium-Tellurhydrat [3]	—	1,324	„ 14 „ „ „ 8.
Salmiak	0,89	0,92	„ 12 „ „ „ 8.

(*Ann. de Chim. et de Phys. LXVIIII. p.* 416.)

Ueber die Cocostalgsäure (Cocinsäure), von Bromeis.

Der Verf. bestätigt die Resultate von Brandes nicht, eben so wenig aber die von Pelouze und Boudet angenommene Identität der Cocinsäure mit der Elaidinsäure. Er benutzte eine von Simon in Berlin durch Auspressen und Verseifen der Cocosbutter dargestellte rohe Säure, presste dieselbe wiederholt heftig aus, wobei eine den Geruch der Cocosbutter besitzende Oelsäure abgeschieden wurde, krystallisirte die Cocostalgsäure mehrmals um, verseifte sie und zersetzte die Seife. Man erhielt nun eine nicht krystallinische, harte, spröde, blendend weisse, völlig geruchlose, bei 35° schmelzende Masse von folgender Zusammensetzung:

C	73,39	74,38	73,09	27 =	2063,74	73,68
H	12,37	12,25	12,04	54 =	336,94	12,03
O	14,24	13,37	14,87	4 =	400,00	14,29
	100,00	100,00	100,00		2800,68	100,00

Das Silbersalz bestand aus:

C	49,26	50,08	27 =	2063,74	49,85
H	8,26	8,08	52 =	324,46	7,84
O	7,27	7,04	3 =	300,00	7,25
AgO	35,21	34,80	1 =	1451,71	35,06
	100,00	100,00		4139,81	100,00

---

auch das folgende. Bineau behauptet, dass es eine entsprechende Verbindung mit Salzsäure gebe, die aber gasförmig und deshalb der Beobachtung entgangen sei. Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung hat er nicht angegeben.

[1] Es wurde aus dem Volum Kohlensäuregas und Ammoniakgas berechnet, die von einem bestimmten Volum des Gases von dem Salze erhalten wurden. Es besteht aus 1 Volum Kohlensäure und 2 Volumen Ammoniak ohne Condensation.

[2] Es wird aus gleichen Volumen Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas ohne Condensation gebildet.

[3] *Ann. de Chim. et de Phys. LXVII. p.* 332.

Der durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit trocknem Salzsäuregas erhaltene, mit Wasser und kohlensaurem Natron geschüttelte und über Chlorcalcium getrocknete **Cocostalgsäureäther** ist eine dünne, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Aepfelgeruch. Er besteht aus:

C	74,88	31 =	2369,48	75,07
H	12,84	62 =	386,86	12,23
O	12,28	4 =	400,00	12,70
	100,00		3156,34	100,00

Das direct erhaltene, bei 100° getrocknete Natronsalz enthielt 12,7 p. c. Natron; die Rechnung verlangt 12,71.

Nach Brandes enthält das Hydrat der Cocostalgsäure 2 At. Wasser. Als der Verf. in einer engen Glasröhre trockene Cocostalgsäure mit Bleioxydüberschuss erhitzte, fand er 4,01 — 4,12 p. c. Wasser; die Rechnung nach 1 Atom Hydratwasser fordert 4,01. Die Säure ist daher ohne Zweifel = $C_{27}\ H_{52}\ O_3 + aq.$

Durch Destillation scheint die Cocostalgsäure nicht zerlegt zu werden. (*Ann. der Pharm. XXXV. S.* 277—281.)

Kleinere Mittheilungen.

Gelbwerden der Jodkaliumsalbe wird nach Terquem in Metz dadurch verhütet, dass man etwas freies Aetzkali, etwa ein Zehntheil vom Gewichte des Jodkaliums, zusetzt, denn es beruht auf Bildung von Jodwasserstoffsäure. (*Exposé des trav. de la Soc. des sc. médic. du dép. de la Moselle* 1831—1838. *p.* 175.)

Ueber die Magnesia von Henry, von Terquem. Der Verf. fand die Magnesia von Henry stets bedeutend schwerer, als *Magnesia usta*. Er überzeugte sich, dass man durch wiederholtes Anfeuchten kohlensaurer Magnesia mit Wasser und Calciniren bei jeder Calcination ein schweres Produkt erhält, welches sich als reine Magnesia verhält und Wasser mit Geräusch absorbirt. Die Magnesia von Henry braust dagegen noch etwas mit Säuren. Nach des Verf. Versuchen wiegt ein Theelöffel voll

Kohlensaurer Magnesia	11	Gran.
Magnésie calcinée des Codex	12	„
Magnesia von Henry	16	„
Kohlens. Magnesia, angefeuchtet u. calc.	20	„
dito zweite Behandlung	63	„
dito dritte Behandlung	80	„

(*Exposé des trav. de la Soc. des sc. médic. du dép. de la Moselle* 1831 — 1838. *p.* 177—179.)

Ueber *Tinct. Rhei aquosa*, von Richters in Coesfeld. Ich nehme die zehnfache Portion, so wie sie die *Pharmacopoea Borussica* vorschreibt, dampfe diese auf einem Dampfapparat unter immerwährendem

Umrühren, ohne *Aq. cinnam. vin.* zuzusetzen, bis zu $12\frac{1}{2}$ Unzen ab. Man erhält ein Extract von gewöhnlicher Dicke, welches man lange, ohne dass es schimmelt, aufbewahren kann. Von dieser *Tinct. rhei v. inspissat.* nehme ich jedesmal 10 Drachmen, löse sie in ℥vjjj und ʒvj warmem destillirten Wasser auf und setze nach dem Erkalten ℥jj *Aq. cinnam. vinos.* hinzu. Auf diese Art bereitete *Tinct. rhei aq.* hält sich Monate, ja Jahre lang, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. *(Originalmitth.)*

Darstellung von Kupferoxydul, nach Marchand. Sehr dicke Drähte von reinem russischen Kupfer wurden in einem Gay-Lussac-schen Muffelofen sogleich einer sehr heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, welche, nachdem sie eine halbe Stunde gedauert hatte, bis auf Dunkelrothglühhitze vermindert wurde. Nach mehreren Stunden wurde das Oxyd herausgenommen. Es bildete schwarze krystallinische Massen, welche zum Theil hohl waren und ein schön purpurrothes Pulver gaben. In den meisten befand sich ein dünner Metalldraht, um den sich das Oxydul krystallinisch herumgelegt hatte. Ein anderes Mal wurde die Dunkelrothglühhitze ungefähr 8—9 Stunden unterhalten. Beide Produkte wurden durch Wasserstoff reducirt. Die erste Portion enthielt 88,6 Kupfer und 11,4 Sauerstoff, die zweite 88,65 Kupfer und 11,35 Sauerstoff. *(J. f. pr. Chem. XX. S.* 505—506.)

Harnsäure aus Gartenschnecken. Mylius fand, dass *Helix pomatia, nemoralis* und *hortensis* (nicht aber *Limnaea* oder *Planorbis*-Arten) reine, unverbundene Harnsäure enthalten. Dieselbe findet sich in einem drüsigen Organ, unmittelbar unter der Schale, also ohne Zweifel der Harnblase, in fester Form secernirt, so dass sie, durch die bedeckende Haut weiss durchschimmernd, sogleich sichtbar wird. Um sie zu gewinnen, hat man nur nöthig, das Organ aufzuschneiden und den darin enthaltenen weissen Brei in ein Probirgläschen zu streichen. Ist von mehreren Schnecken eine Quantität gesammelt, so wird sie mit Wasser öfters geschüttelt, wodurch der Schleim suspendirt und abgegossen werden kann, während die Harnsäure sich zu Boden setzt. Diese einfache, ganz mechanische Operation genügt, um das Produkt rein zu gewinnen. Die so gewonnene Harnsäure, welche von frischen Schnecken rein weiss ist, zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine krystallinischen Theilchen enthält, sondern ein pulveriges Ansehen hat und, gelinde bewegt, wie *Lycopodium* rollt. Die Ausbeute beträgt von jeder Gartenschnecke ungefähr $1\frac{3}{4}$ Gr. *(J. f. pr. Chem. XX. S.* 509—511.)

Analyse natürlicher Schwefelmetalle. Kersten hat sich mit Erfolg des von Berzelius vorgeschlagenen Gemisches von Salzsäure und feingeriebenem chlorsauren Kali, in kleinen Portionen zugesetzt, bedient, um damit Schwefelmetalle und Metalle zu oxydiren und aufzulösen, und zwar zur Analyse der natürlichen Schwefelmetallverbindungen, wobei der Schwefel schnell und leicht in Schwefelsäure verwandelt wird; er hat dabei die bemerkenswerthe Erfahrung gemacht, dass fein pulverisirter Schwefelkies durch Kochen mit chlorsaurem Kali ohne Zusatz von Säure vollkommen zersetzt wird; dabei verwandelte sich der Schwefel in Schwefelsäure und das Eisen blieb als Eisenoxyd ungelöst zurück. *(Berz. Jahresbericht. XIX. p.* 288.)

Darstellung des chlorsauren Baryts nach Duflos. Man löst $13\frac{1}{2}$ Th. chlorsaures Natron in der doppelten Menge Wassers auf, fügt

dazu eine Auflösung von 19 Th. Weinsteinsäure in gleichviel Wasser und giesst nun das Ganze in ein Glas, worin sich ein doppeltes Volum alkoholisirten Weingeistes befindet. Man lässt 24 Stunden in gegenseitiger Berührung, filtrirt, neutralisirt das saure Filtrat mit reinem kohlensauren Baryt, welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, lässt den Weingeist verdunsten, filtrirt dann von Neuem und dampft zur Krystallisation ab. — Der durch Weingeist bewirkte Niederschlag ist saures weinsteinsaures Natron, welches von Neuem zur Bereitung von chlorsaurem Natron dienen kann, indem man es in eine heisse Auflösung von 16 Theilen chlorsaurem Kali in der vierfachen Wassermenge einbringt, die Mischung erkalten lässt, filtrirt, den Inhalt des Filters mit etwas Wasser abspült und die Lösung bis auf 40 Theile verdunstet. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 306—307.)

Darstellung von basisch salpeters. Wismuthoxyd, nach Duflos. Man wägt in ein passendes weitmündiges Glas 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20, setzt einen durchlöcherten Filtrirtrichter von Porcellan so in das Glas ein, dass dessen Spitze etwa 2 Zoll in die Säure taucht, schüttet hierauf 1 Theil Wismuthmetall in bohnengrossen Stücken in den Trichter und lässt das Ganze an einem warmen Orte, wo die sich bildenden salpetrigsauren Dämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen Auflösung des Wismuthes stehen. Man verdünnt hierauf die Auflösung mit so viel Wasser, als sie, ohne trübe zu werden, verträgt und filtrirt durch doppeltes Fliesspapier. Man fügt hierauf zu dem Filtrat auf 1 Pfd. aufgelösten Metalles eine Unze Salpetersäure zu, lässt in einer Porcellanschale langsam verdunsten und durch Erkalten krystallisiren. Die Krystalle lässt man in einem Filtrirtrichter abtropfen, löst sie von Neuem in 2 — 3 Th. destill. Wasser mit Hülfe einer gelinden Erwärmung auf, filtrirt abermals, giesst die Auflösung unter Umrühren mit einem Glasstabe in 24 Th. heisses destill. Wasser, lässt absetzen, zieht mittels eines Glashebers die klare Flüssigkeit ab, übergiesst von Neuem mit destillirtem Wasser, lässt von Neuem absetzen u. s. w. Nach 3- bis 4maliger Erneuerung des Wassers sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, lässt abtropfen, übergiesst das Filter noch einige Male mit destill. Wasser und lässt es endlich zwischen vielfachem Fliesspapier auf einem Ziegelsteine vollständig austrocknen. Der N. beträgt nahe so viel, als man Metall angewandt, und ist vollkommen arsenfrei, wenn auch das verwandte Metall arsenhaltig war. *(Arch. d. Ph. XXIII. S.* 307 — 308.)

mehr als 20,000 Abbildungen erläutert werden. Frei nach dem Englischen bearbeitet von Dr. D. Dietrich. 19 Lieferungen, welche den ersten Band ausmachen. Jede Lieferung enthält 8 Kupfertafeln und 4 Bogen Text. Der Preis einer solchen Lieferung ist 2 Thlr. illum. und 1 Thlr. schwarz.

Der Text allein, welcher in 76 enggedruckten Bogen in gr. 4. die ersten 4 Classen enthält, kostet 6 Thlr.

Auf jeder Kupfertafel sind 30 Pflanzen abgebildet, zwar verkleinert, aber doch deutlich und kenntlich. Die Zergliederungen werden auf besondern Kupfertafeln in natürlicher Grösse gegeben.

Gewiss wird nicht leicht dem Liebhaber der Pflanzenkunde eine solche Masse von Kenntnissen in einem so kleinen Raume zusammengedrängt für einen so geringen Preis geboten.

Vom 2ten Bande sind ebenfalls 2 Hefte erschienen und wird immer rasch daran fortgearbeitet.

Weihnachtsgeschenke für Apotheker.

Bei *August Schmid* in *Jena* ist erschienen und durch alle *Buchhandlungen* zu beziehen:

Dietrich, Dr. D. Taschenbuch der Arzneigewächse Deutschlands. Mit 50 illum. Kupfertafeln, worauf 200 Pflanzen abgebildet sind. 8. geb. 3½ Thlr.

Dessen Taschenbuch der Arzneigewächse des Auslandes. Mit 60 illum. Kupfertafeln. 8. geb. 5 Thlr. 6 Gr.

Wer beide Bände zusammen nimmt, erhält dieselben für 6 Thlr.

Dessen Taschenbuch einer pharmaceutisch-vegetabilischen Rohwaarenkunde. 50 Bogen Text und 100 illum. Kupfertafeln. In 2 Bänden.

Der Pränumerationspreis für einen Band ist 3 Thlr. und dauert bis Ende Januar. Der Ladenpreis 4 Thlr. Das erste Heft ist bereits erschienen, und auch einzeln für 18 Gr. zu haben.

Der erste Band wird die Samen, Früchte, Blüthen und Kräuter enthalten, der zweite die Wurzeln, Hölzer und Rinden.

Da das erste Heft in jeder Buchhandlung vorräthig liegt, bedarf es wohl keiner weitern Empfehlung. Jeder Sachverständige wird sich auf den ersten Blick überzeugen, wie preiswürdig dieses Taschenbuch ist, um so mehr, da ausser der Göbel'schen Waarenkunde, welche noch unvollendet und sehr theuer ist, kein Werk dieser Art existirt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



21. Novbr. 1840. №. 50.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber die Thiomelansäure, von Erdmann. — Ueber die Elaidinsäure, von Meyer. — Darstellung des unterschwefligsauren Natrons, von Capaun. — Ueber Chloroxaläther, Chloroxamethen und Chloroxalweinsäure, von Malaguti.

Ueber die Thiomelansäure, von O. L. Erdmann.

Die bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entstehende schwarze Substanz ist bekanntlich von Erdmann (C. 1839. S. 414) und von Loss (C. 1839. S. 666) mit verschiedenen Resultaten analysirt worden. Der Verf. hat neue, den Gegenstand mehr aufklärende Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Er hat die schwarze Substanz nach verschiedenen Methoden bereitet und die erhaltenen Produkte einzeln, zum Theil wiederholt, analysirt. Dabei ergaben sich in der Zusammensetzung der scheinbar vollkommen gleichen Substanzen sehr beträchtliche Abweichungen.

I. 6 Theile rauchende Schwefelsäure, die beim Abdampfen einen sehr kleinen Rückstand hinterliess, wurden mit 1 Theil Alkohol von 0,83 spec. Gewicht so lange in einer Retorte erhitzt, bis das entweichende Gas nicht mehr entzündlich war. Der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser, sodann mit Ammoniak übergossen, mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und zuletzt mit siedendem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte. In Stücken getrocknet, erscheint die Substanz von aussen matt, im Bruche glänzend, steinkohlenartig. Sie ist getrocknet schwer zu pulvern. Trocknet man sie nur so weit als nöthig ist, um sie zerreiben zu können, so lässt sie sich sehr leicht zu einem weichen Pulver zerreiben. Beim Verbrennen hinterliess die Substanz einen sehr kleinen unverbrennlichen Rückstand, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure löste

und mit Chlorbaryum einen geringen weissen Niederschlag gab. Die von Lose hervorgehobene Schwerverbrennlichkeit hat der Verf. an der Substanz niemals wahrnehmen können. Sie verbrennt auf einem flachen Platinschälchen über der Spirituslampe mit doppeltem Zuge nicht schwerer als sehr viele andere organische Substanzen, und gewiss leichter als einige stickstoffhaltige Körper. Die lufttrockne Substanz giebt beim Erhitzen sehr viel Wasser ab. Die Austrocknung erfolgte im luftleeren Raume bei 130—150°. Die Substanz zersetzt sich selbst bei 170° noch nicht.

Zur Analyse bediente man sich des Hess'schen Apparats. Die Substanz wurde in ein gewogenes Glasschiffchen gelegt und dieses in die Röhre zwischen zwei Pfropfen von feinem Platindraht gebracht, um die Berührung des Schiffchens mit Kupferoxyd zu verhindern und den unverbrennlichen Rückstand im Schiffchen dem Gewichte nach bestimmen zu können. Zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wurde in allen Versuchen ein Rohr mit Bleisuperoxyd eingefügt. Es scheint sich jedoch bei der Verbrennung niemals schweflige Säure zu bilden.

Zu Bestimmung der Schwefelsäure wurde die Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron im Platintiegel verbrannt. Die Verbrennung geht leicht und vollkommen ruhig vor sich, sobald man *die sehr fein geriebene* Substanz mit einem gehörigen Uebermaasse des *Salzgemenges* mischt und die Mischung langsam erhitzt.

Das Mittel der Versuche gab:

C	66,11
H	3,78
S	8,92
O	21,19
	100,00

II. In einem zweiten Versuche wurde die schwarze Substanz nach der Methode, deren sich Lose bediente, durch Einleiten von Alkoholdämpfen in erhitzte rauchende Schwefelsäure bereitet und, wie im vorigen Versuche, durch Auskochen mit Wasser und Ammoniak gereinigt. Die Substanz verhielt sich genau wie die vorige und hinterliess beim Verbrennen an der Luft eine kleine Menge schwefelsaurer Salze, welche aus der nicht vollkommen reinen Säure herrührten. Die Bestimmung dieses unverbrennlichen Rückstandes geschah wie im vorigen Versuche durch Zurückwägen des Schiffchens.

C	64,30
H	3,33
S	7,49
O	24,88
	100,00

III. Man bereitete ferner die schwarze Substanz durch Kochen von reiner destillirter Schwefelsäure mit Alkohol. Als die Masse durch reichliche Bildung der schwarzen Substanz breiartig zu werden angefangen hatte, wurde der Versuch unterbrochen und ein Theil der Masse durch Auswaschen und Auskochen mit Ammoniak und Wasser gereinigt.

Die zweite Hälfte der schwarzen Masse wurde so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur 180° betrug, erhitzt, bis das sich entwickelnde Gas nicht mehr entzündlich war und blos aus schwefliger Säure und Kohlensäure zu bestehen schien, dann ausgewaschen und ausgekocht. Getrocknet glichen sich beide Portionen vollkommen. Beide wurden analysirt.

Das Mittel beider Versuche gab:

C	65,58
H	4,55
S	8,38
O	21,49

Als man die Substanzen, welche zu den vorstehenden Versuchen gedient hatten, mit Kalilauge übergoss, entwickelten sie alle so reichliche Mengen von Ammoniak, dass dasselbe offenbar nicht als blos mechanisch anhängend betrachtet werden konnte. Die Behandlung mit Kali wurde bei Siedehitze fortgesetzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war, und die Massen sodann mit siedendem Wasser vollkommen ausgesüsst. Beim Verbrennen hinterliessen sie nun reichliche Mengen von schwefelsaurem Kali. Die schwarze Substanz hat also das Vermögen, sich mit den Basen zu verbinden, und da E. die früher analysirte Substanz, in der Meinung, sie dadurch vollkommener von anhängender Schwefelsäure zu befreien, mit Kalilauge behandelt hatte, so musste sie das Kalisalz der schwarzen Säure und der gefundene unverbrennliche Rückstand schwefelsaures Kali gewesen sein.

Obwohl nun die mitgetheilten Analysen mit ammoniakhaltigen Produkten angestellt sind und also nicht die richtige Zusammensetzung der schwarzen Substanz angeben können, so hätten sie doch, da sie alle auf gleiche Weise mit überschüssigem Ammoniak behandelt worden waren, eine Uebereinstimmung zeigen müssen, wenn die auf verschiedene Weise dargestellten schwarzen Substanzen eine constante Zusammensetzung besässen. Dies ist aber in der That nicht der Fall.

Die Produkte, welche durch Sieden von Schwefelsäure mit Alkohol erhalten werden, scheinen je nach der Dauer der Einwirkung und der dabei angewandten Temperatur verschieden zu sein. So gab ein durch blosses Waschen mit Wasser gereinigtes Produkt dieser Art 63,8 C und 3,3 H.

Das Produkt einer andern Bereitung gab 64,3 C und 2,4 H.

Endlich erhielt man bei drei Bereitungen den schwarzen Körper von

einer constanten Zusammensetzung. Das Verfahren dabei bestand darin, dass 8—10 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 1 Th. absolutem Alkohol so lange in einem Sandbade, dessen Temperatur nur etwa 180° betrug, erhitzt wurden, bis die Masse alle Flüssigkeit verloren hatte und in Gestalt schwammiger Klumpen erschien, die mit Hülfe von Wasser aus der Retorte gespült werden mussten. Die Reinigung geschah durch Waschen mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlorbaryum wirkte. Das Auswaschen ist nicht ohne Schwierigkeit, da die gelatinöse Beschaffenheit der feuchten, aus dichten schlüpfrigen Stückchen bestehenden Masse das Eindringen des Waschwassers sehr erschwert. Es ist nöthig, die Masse mit Wasser zum feinsten Brei zu zerreiben und dann so lange auszuwaschen, bis auch nach längeren Unterbrechungen das Waschwasser nicht wieder sauer wird. Hierzu ist sehr lange Zeit erforderlich, da die zerriebene Masse die Filter verstopft. Bringt man die ausgewaschene Masse noch feucht auf Lackmuspapier, so wird dieses an der Berührungsstelle sofort geröthet, allein diese Reaction gehört der schwarzen Säure selbst an und kann durch Waschen nicht entfernt werden.

Man analysirte sowohl die freie Säure, als das Kalisalz. Behandlung mit Ammoniak, essigsaurem Blei, Chlorbaryum gab keine bestimmten Salze. Er. nennt die Säure Thiomelansäure.

	1.	2.	3.			
C	67,63	67,99	67,37	80 =	6114,8	67,88
H	3,34	3,28	3,33	48 =	299,5	3,32
S	7,06	6,26		3 =	603,5	6,69
O				20 =	2000,0	22,11
					9017,8	

Das Kalisalz würde enthalten:

	1.	2.	3.			
C	59,98	59,98	59,38	80 =	6114,8	59,96
H	2,95	2,96	2,82	48 =	299,5	2,93
S			5,70	3 =	603,5	5,91
O				20 =	2000,0	19,63
K	11,39	11,13	11,11—11,8	2 =	1179,8	11,57
					10197,6	

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist so gross, dass die aufgestellte Formel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält. Indessen legt der Verf. derselben doch keinen besondern Werth bei, da es ausser der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Substanz von drei Bereitungen, an jeder Garantie für die Reinheit der untersuchten Säure fehlt. Als man bei einem Versuche, die Säure darzustellen, eine höhere Temperatur anwendete, als bei der Bereitung der

drei übereinstimmenden Produkte, und die Masse so lange erhitzte, bis sie trocken zu werden begann, erhielt man ein Produkt, dessen Zusammensetzung schon merklich abweichend war. Es enthielt 68,74 C und 2,26 H.

Der Vergleichung wegen wurde endlich auch die schwarze Substanz untersucht, welche sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist bildet. SCHWEIZER hatte die Güte, diese aus einem Holzgeiste darzustellen, der nicht ganz frei von Xylit zu sein schien. 8 oder 10 Th. Schwefelsäure wurden mit dem Holzgeiste so lange erwärmt, bis die Masse fest zu werden begann und keine brennbaren Gase mehr entwickelte. Die Zusammensetzung der erhaltenen Substanz zeigte sich sehr von der der beschriebenen Thiomelansäure verschieden, nämlich 67,14 C, 1,73 H, 1,40 S, 29,73 O. *(Journ. für prakt. Chem. XXI. S.* 291 — 302.)

Ueber die Elaidinsäure, von H. MEYER.

Zu Darstellung des Elaidins verfuhr der Verf. Anfangs nach BOUDET, indem er Olivenöl mit salpetersaurem Quecksilber in Berührung brachte und dann die vollkommen erhärtete Masse zwischen Papier stark presste, wodurch derselben eine geringe Menge eines flüssigen Oeles entzogen wird.

Die Substanz, welche man auf diese Weise erhält, ist durch eine eigenthümliche ölartige Materie schwach gelb gefärbt; BOUDET entfernte die färbende Materie durch Ausziehen mit Alkohol und Pressen, dem Verf. gelang es jedoch nicht, dieselbe vollkommen hierdurch zu entfernen. Aether nahm, bei gelindem Erwärmen, mit Leichtigkeit seine vielfache Menge der rohen Elaidinmasse auf, indem er sich nach und nach schön dunkelroth färbte. Es schied sich dabei Quecksilber als graues Pulver ab, welches durch Filtriren entfernt wurde. Beim Erkalten und Aussetzen einer Temperatur von 0°, liess der Aether eine warzenförmig krystallisirte, weisse Masse fallen, welche von der rohen Mutterlauge getrennt, und noch einigemal kalt mit Aether ausgewaschen, eine blendend weisse Farbe hatte, im Aussehen dem reinen Stearin vollkommen ähnlich, welches man durch Ausziehen des Ochsentalges mittelst Aether erhält.

Die unkrystallisirbaren Mutterlaugen verschiedener, jedoch auf gleiche Weise wiederholter Operationen zusammengegossen, trennten sich nach kurzem Stehen in zwei Schichten, eine leichtere, weniger gefärbte ätherische und in eine schwerer flüssige, ölartige, von dunkler rother Farbe. Sie wurden durch eine Pipette getrennt; die leichtere Flüssigkeit hinterliess bei gelindem Abdampfen noch eine äusserst geringe Menge unreinen Elaidins; die ölartige schwerere Flüssigkeit wurde im Wasserbade so lange erhitzt, bis fast aller

Geruch nach Aether verschwunden war, dann einer Temperatur von einigen Graden unter 0 ausgesetzt. Nach einigen Stunden hatten sich Krystalle von Elaidin ausgeschieden, welche durch Pressen in vielfach über einander gelegtem Papier von dem flüssigen Theil befreit wurden. Die ölige Flüssigkeit, welche beim Pressen abfloss, war durchsichtig und von intensiv rother Farbe. Von Neuem mit salpetersaurem Quecksilberoxyd behandelt, wurde sie nach einiger Zeit fester, doch nicht so fest als das auf gleiche Weise behandelte Baumöl; mit Aether in der Wärme digerirt, schied sich eine weisse krystallinische Masse aus und eine trübe Flüssigkeit blieb darüber stehen, welche auch durch wiederholtes Filtriren nicht heller wurde.

In der Folge versuchte man die Darstellung des Elaidins so, dass man salpetrige Säure, durch Behandlung von Stärke mit Salpetersäure entwickelt, in das Baumöl hineinleitete. Das Festwerden des Oeles erfolgt hierbei noch rascher als bei der Berührung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd; nur muss man sich vor Anwendung einer allzugrossen Menge der salpetrigen Säure hüten, da man sonst statt eines festen Produktes eine nur wenig schwerer flüssige Masse erhält, welche nicht wieder fest wird.

Das Elaidin, welches man auf die eine oder andere Art erhält, ist genau dasselbe; im reinen Zustand hat es eine sehr weisse Farbe, *löst sich* in Aether in jedem Verhältniss, in Alkohol hingegen ist es fast ganz *unlöslich*; durch Alkalien wird es verseift, ohne durch dieselben gelb gefärbt zu werden. Es schmilzt bei 32° C. Es besteht aus:

C	78,363	78,412
H	12,051	12,006
O	9,586	9,582
	100,000	100,000

Eine theoretische Formel lässt sich aus diesen Zahlen aus dem Grunde nicht berechnen, da das analysirte Elaidin keine reine Verbindung der Elaidinsäure mit Glyceryloxyd ist, sondern ein Gemenge von diesem mit öl- (?) und margarinsaurem Glyceryloxyd in unbestimmtem Verhältniss, aus welchem das Margarin nicht zu entfernen ist.

Unterwirft man Elaidin der Destillation, so wird es zersetzt; als Produkte der Destillation erhält man Acrol, Elaidinsäure, Fettsäure (?) und Kohlenwasserstoffe.

Wird Elaidin mit einer Auflösung von kaustischen Alkalien gekocht, so zerlegt es sich in elaidin- und margarinsaures Alkali und Glyceryloxyd. Zersetzt man die erhaltene Seife, welche einen wasserhellen dicken Seifenleim bildet, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in der Wärme, so scheidet sich das Gemenge der Elaidinsäure und Margarinsäure, in Gestalt eines flüssigen Oeles, auf der Oberfläche aus, welches beim Erkalten eine feste kry-

stallinische Masse bildet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen rohen Elaidinsäure ist 38,5° C.

Auch bei wiederholtem Auflösen und Umkrystallisiren der Elaidinsäure in Alkohol, wobei die zuerst krystallisirenden Portionen entfernt wurden, konnte man keine Säure erhalten, welche den von BOUDET angegebenen Schmelzpunkt von 44° C. gehabt hätte; man fand ihn nicht höher als 42° C., und bei allen Krystallisationen unveränderlich.

Der Verf. stellte sich ein Silbersalz dar, indem er Elaidinsäure mit reinem kohlensauren Natron im Ueberschuss verseifte, die erhaltene Seife nach dem Erkalten auspresste, dann trocknete und getrocknet in Alkohol löste. Die alkoholische Lösung wurde durch eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd in Weingeist zersetzt, der erhaltene weisse Niederschlag auf ein Filtrum gebracht und vor Einwirkung des Lichtes durch Umhüllen des Trichters mit dunkelem Papier geschützt, ausgesüsst. Nach hinreichendem Auswaschen wurde das Salz im Wasserbade getrocknet. Es enthielt 28,212 — 28,345 Silber; Atomgewicht 3327,2 — 3316,7.

So nahe nun auch diese Zahlen mit einander übereinstimmen, so gross war die Differenz zwischen den Resultaten, welche die zahlreichen Verbrennungen des Silbersalzes mit Kupferoxyd gaben, mit denen des Säurehydrats einerseits und mit denen von LAURENT andererseits. Wiederholte Reinigungen der Säure durch Umkrystallisiren, Verseifen und abermaliges Zersetzen der Seife durch Salzsäure bewirkten keine Aenderung.

Um der Darstellung einer reinen Säure gewisser zu sein, nahm man endlich Oelsäure, wie man sie nach VARRENTRAPP erhält, und leitete in dieselbe salpetrigsaures Gas. Die Oelsäure färbte sich nur wenig dunkler durch das Salpetergas, welches scheinbar unabsorbirt und unverändert durch die Flüssigkeit ging. Das Gas wurde während etwa 5 Minuten hindurchgeleitet, und dann die Flüssigkeit in ein Gefäss voll kalten Wassers gestellt. Nach Verlauf einer halben Stunde war die Oelsäure vollkommen fest geworden, in grossen Blättern krystallisirt, hatte eine gelbliche Farbe und den eigenthümlichen Geruch des *Ungt. Hydrarg. citr.* Die erhärtete Masse behandelte man wiederholt mit kochendem Wasser. Das Wasser färbte sich hierbei hellgelb, reagirte schwach sauer und gab, mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen, unbedeutenden Niederschlag.

Die von dem Wasser getrennte Säure wurde, in etwa der gleichen Menge Alkohol gelöst, der Ruhe überlassen. Am andern Morgen war die ganze Flüssigkeit durchaus mit schönen, perlmutterglänzenden, tafelförmigen Krystallen angefüllt, welche von der röthlich-gelben Mutterlauge durch Filtriren getrennt, und nochmals umkrystallisirt, von blendend weisser Farbe er-

halten wurden. Nach fortgesetztem Krystallisiren der Mutterlaugen blieb endlich ein dunkelrother, dickflüssiger, ölartiger Körper zurück, in welchem sich nach mehreren Tagen neue Krystalle gebildet hatten, von welchen er jedoch durch Behandeln mit Alkohol und Aether nicht weiter geschieden werden konnte. Mit Alkalien verseift, löste sich die ölige Substanz unter blutrother Farbe auf, ohne jedoch einen Seifenleim zu bilden; beim Zersetzen der alkalischen Flüssigkeit durch Salz- oder Schwefelsäure schied sie sich wieder unverändert ab.

Die Elaidinsäure, welche man auf diese Art erhielt, hatte einen Schmelzpunkt von 44—45° C. Sie löst sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Alkohol, aus concentrirten Lösungen in prächtigen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen beim Erkalten anschiessend; auch in Aether ist sie löslich, jedoch weniger leicht; ihre Auflösungen reagiren sauer.

Wird reine Elaidinsäure destillirt, so geht ein Theil unzersetzt über, während ein anderer in Kohlenwasserstoffverbindungen zerfällt, aber keine Fettsäure liefert.

Behandelt man Elaidinsäure bei etwas höherer Temperatur mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkali, und zerlegt dann, nach Entfernen des überschüssigen Kali's durch Waschen, die gebildete Seife durch eine verdünnte Säure, und reinigt die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren in Alkohol, so erhält man eine (von Varrentrapp auch aus Oelsäure erhaltene und analysirte) Säure, welche zwischen 60—61° schmilzt.

Mit kohlensauren Alkalien gekocht, verbindet sie sich, unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure, zu wasserhellen Seifen von sehr dicker Consistenz; löst man die Natronseife in Alkohol in der Wärme auf, so schiessen nach dem Erkalten der Lösung silberglänzende Krystalle von neutralem elaidinsaurem Natron an. Das elaidinsaure Natron ist auch in warmem Aether, doch in geringerem Grade wie in Weingeist, löslich; eben so löst es sich in heissem Wasser, beim Erkalten desselben trübt es sich jedoch, indem ein saures Salz in säulenförmigen, kleinen Krystallen sich ausscheidet, und das Wasser reagirt alkalisch. Durch Auflösen des neutralen elaidinsauren Natrons in Weingeist und Zersetzen desselben durch eine neutrale Lösg. von salpetersaurem Silberoxyd, erhält man das elaidinsaure Silberoxyd als einen weissen, voluminösen Niederschlag. Getrocknet löst es sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether, während es frisch gefällt leichter von diesen Substanzen gelöst wird; in wässrigem Ammoniak löst es sich bei gelindem Erwärmen mit Leichtigkeit, indem die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe annimmt. Stellt man die ammoniakalische Lösung an einen kälteren Ort einige Zeit hin, so krystallisirt der grösste Theil des Silbersalzes wieder heraus, in kleinen, säulenförmigen, weissen Krystallen. Das elaidinsaure Bleioxyd

erhält man durch Zersetzen des Natronsalzes mit neutralem essigsauren Bleioxyd, welchem man, um die Bildung eines basischen Bleisalzes zu vermeiden, einige Tropfen Essigsäure vorher zusetzt; es ist ein weisser voluminöser Niederschlag. Auf gleiche Weise erhält man elaidinsauren Baryt durch Zerlegen des Natronsalzes mit Chlorbaryum; beide Salze verhalten sich ähnlich wie das Silbersalz gegen Alkohol, Wasser und Aether.

Das elaidinsaure Aethyloxyd bereitete man durch Auflösen der Säure in Alkohol und Einleiten von salzsaurem Gase in die Auflösung, bis der gebildete Aether sich abgeschieden hatte; dann wurde er in demselben Gefäss zuerst mit destillirtem Wasser, um alle Salzsäure zu entfernen, sodann mit Weingeist geschüttelt, um alle unverbundene Elaidinsäure wegzubringen, und endlich wurde er, von anhängendem Weingeist durch neues Schütteln mit Wasser gereinigt, unter der Luftpumpe getrocknet. So bereitet, stellte er eine ölartige, farblose und in der Kälte geruchlose Flüssigkeit dar, welche auch beim Erwärmen einen nur schwachen Geruch zeigt; er ist schwerer als Weingeist, leichter jedoch als Wasser; in letzterem ist er unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether und absolutem Alkohol, in gewöhnlichem Weingeist nur wenig. Sein specifisches Gewicht hat man aus Mangel an Material nicht untersuchen können. Unzersetzt lässt es sich **nicht** destilliren.

Die reine Säure besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.	Laurent.		
C	77,512	77,636	77,508	77,491	76,446	72 = 5503,32	78,040
H	12,190	12,251	12,336	12,201	12,122	136 = 848,60	12,034
O	10,298	10,113	10,156	10,308	11,432	7 = 700,00	9,926
	100,000	100,00	100,000	100,000	100,000	7051,92	100,000

Das Silbersalz besteht aus:

	I.	II.		
C	56,109	55,982	72 = 5503,32	56,559
H	8,651	8,549	132 = 823,64	8,465
O	5,462	5,697	5 = 500,00	5,138
Ag O	29,772	29,772	2 = 2903,22	29,838
	100,000	100,000	9730,18	100,000

Das Bleisalz enthält 29 p. c. Bleioxyd; das Barytsalz 21,9 p. c. Baryt; das Natronsalz 10,55 p. c. Natron; der Aether besteht aus:

	I.	II.			
C	78,200	77,771	77,32	76 = 5809,06	78,42
H	12,127	12,219	12,29	144 = 898,52	12,13
O	9,673	10,010	10,39	7 = 700,00	9,45
	100,000	100,000	100,00	7407,58	100,00.

Die Bildung der Elaidinsäure bleibt auch hiernach noch immer uner-

klärt. Nur die Oelsäure der fetten, schmierigen Oele allein ist es, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure in Elaidinsäure verwandelt wird, reine Margarinsäure erleidet durch dieselbe keine Veränderung. Dass die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäure eine so einfache sei, wie LAURENT angiebt, dass nämlich die Oelsäure durch blosses Aufnehmen von Sauerstoff sich in Elaidinsäure verwandle, ist durch VARRENTRAPP als unrichtig erwiesen.

Dass ölsaures Aethyloxyd durch Behandlung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in elaidinsaures Aethyloxyd verwandelt wird, beweist nichts, und dass nur elaidinsaures Aethyloxyd gebildet, durch Aufnahme von Sauerstoff auf Kosten der salpetrigen Säure, ist bestimmt unrichtig, denn behandelt man ölsaures Aethyloxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd während 24 Stunden, und zersetzt dasselbe, nachdem man es von dem Quecksilbersalze durch wiederholtes Schütteln mit reinem Wasser befreit hat, durch eine Auflösung von Aetzkali in Weingeist, und dann die alkoholische Lösung durch verdünnte Salzsäure, so erhält man zwar nach dem Erkalten eine feste Säure, deren Krystallform mit der der Elaidinsäure genau übereinstimmt, allein die ausgeschiedene Säure ist nicht weiss, sondern sie ist durch denselben rothen Körper gefärbt, welcher ein beständiger Begleiter des Elaidins und der Elaidinsäure ist. *(Ann. der Pharm. XXXV. S.* 174—188.)

Ueber die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons. Von C. F. CAPAUN.

Es gelingt oft nicht, das unterschwefligsaure Natron in guten Krystallen zu bekommen. Die Ursachen des öftern Misslingens bei den Bereitungsarten sind entweder der Umstand, dass die Auflösung rasch in schwefligsaures und dann in schwefelsaures Natron übergeht, oder dass die Anwesenheit von Schwefelnatrium die Krystallisation ganz verhindert oder verzögert und die endlich erhaltenen Krystalle von eingeschlossenem Schwefelnatrium, welches durch Waschen nicht entfernt werden kann, gelb erscheinen. Die Oxydirung des unterschwefligsauren Natrons kann auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch Abscheidung von Schwefel oder durch Aufnahme von Sauerstoff. Ersteres geschieht in geschlossenen, letzteres in offenen Gefässen.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Vorschriften zur Bereitung des unterschwefligsauren Natrons sind folgende:

1. Durch eine Auflösung von kohlensaurem oder ätzendem Natron wird so lange schwefelsaures Gas geleitet, als dieses absorbirt wird. Die erhaltene schwefligsaure Natronlösung wird alsdann mit Schwefel digerirt, filtrirt,

zur Syrupsdicke verdampft und krystallisiren gelassen. Bei dieser Methode ist die möglichste Abhaltung der atmosphärischen Luft sehr nothwendig.

2. In eine Auflösung von Schwefelnatrium soll so lange schweflige Säure geleitet werden, bis die Farbe verschwunden ist. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel getrennte Flüssigkeit soll dann zur Syrupsdicke verdampft und zur Krystallisation hingesetzt werden. Diese Methode würde der erstern, da man das längere Digeriren mit Schwefel nicht nöthig hat und deshalb schneller das Präparat fertigen kann, vorzuziehen sein, wenn nicht ebenfalls die beim Abdampfen fortwährende Schwefelausscheidung sehr bald eine höhere Oxydationsstufe bedingte.

3. Eine concentrirte Auflösung von Schwefelnatrium in Wasser oder Alkohol soll der Luft ausgesetzt werden, wodurch unterschwefligsaures Natron gebildet wird und auskrystallisirt.

Ohne Zweifel wäre diese Methode, besonders die mit Alkohol, die empfehlenswertheste, wenn nicht die Oxydation des Schwefelnatriums eine zu lange Zeit erforderte. Es wurde eine wässrige Auflösung vier Wochen der Luft ausgesetzt, ohne eine Entfärbung der Krystallisation von unterschwefligsauren Natron bemerkt zu haben. Eine alkoholische Auflösung erforderte allerdings eben so lange Zeit, um eine bedeutende Entfärbung erkennen zu lassen; allein durch die Unauflöslichkeit des unterschwefligsauren Natrons in Alkohol wird wenigstens eine Krystallisation in dem Maasse bedingt, wie die Oxydation vor sich schreitet. Hierbei aber ist der Umstand unangenehm, dass die Krystalle gewöhnlich von eingeschlossenem Schwefelnatrium gefärbt sind und selbst durch anhaltendes Waschen mit Alkohol nicht vollkommen weiss erhalten werden können.

Um nun diese Uebelstände, nämlich vorzugsweise die höhere Oxydirung des unterschwefligsauren Salzes, wenn das Präparat auf die eine Weise, und das Gefärbtsein der Krystalle, wenn es auf die andre Weise bereitet wird, zu vermindern, zugleich aber auch den Vortheil zu haben, in der kürzesten Zeit eine bedeutende Menge des Salzes darstellen zu können, modificirte der Verf. die angegebenen Bereitungsarten auf die folgende Weise, wodurch er ein Präparat erhielt, welches nichts zu wünschen übrig lässt.

Eine verdünnte Aetznatronlösung kocht man mit Schwefel, so lange sich solcher noch darin auflöst. Die von dem nicht aufgelösten Schwefel klar abgegossene Flüssigkeit wird zum Abkühlen bei Seite gesetzt und alsdann in dieselbe ein Strom von schwefligsaurem Gas geleitet, bis eine von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Probe noch eine weingelbe Farbe hat, also noch etwas unzersetztes Schwefelnatrium enthält, keineswegs aber farblos erscheint. Die Flüssigkeit wird jetzt filtrirt und in einer Porcellanschale bei raschem Feuer zur Syrupsconsistenz verdampft. Obgleich

während des Verdampfens die atmosphärische Luft nicht abgeschlossen ist, so ist doch nicht zu befürchten, dass das unterschwefligsaure Natron sich höher oxydiren werde, weil der Sauerstoff der Atmosphäre seine oxydirende Wirkung erst auf das Schwefelnatrium geltend machen muss, bevor er jenes in einen höhern Oxydationszustand versetzen kann. Die zur Syrupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit wird, wenn es nöthig ist, filtrirt, nach dem Erkalten mit ihrem halben Volumen Alkohol vermischt und gut umgeschüttelt. Nach einigen Minuten theilt sich die Flüssigkeit in zwei Theile; die alkoholische nimmt die obere Hälfte ein und ist goldgelb gefärbt, während die untere wässrige wasserhell ist. Der Alkohol hat also alles Schwefelnatrium aufgenommen, während das unterschwefligsaure Natron im Wasser aufgelöst geblieben ist. Nun wird das Gefäss ruhig bei Seite gesetzt, damit das unterschwefligsaure Natron unter der Decke der alkoholischen Schwefelnatriumlösung in Krystallen anschiessen könne, welches nach etwa 12 Stunden erfolgt. Um die Krystalle gut sammeln zu können, nimmt man zum Mischen der Auflösung mit Alkohol eine Phiole oder ein anderes passendes Gefäss mit weiter Oeffnung. Die erhaltenen Krystalle sind, wenn nicht zu kleine Quantitäten verarbeitet worden, von bedeutender Grösse, dabei ohne alle gelbliche Färbung, und lassen, wenn sie in Wasser gelöst und mit Säure versetzt werden, unter Entwickelung von schwefliger Säure eine bedeutende *Menge* Schwefel fallen. (*J. f. pr. Chem. XXI p.* 310–313).

Ueber Chloroxaläther, Chloroxamethan und Chloroxalweinsäure, von MALAGUTI.

Bekanntlich war es dem Verf. früher nicht gelungen, dem Aether durch Chlor allen Wasserstoff zu entziehen; sein Chloräther (C. 1839. S. 575) ist nur $= C_4\ H_4\ Cl_6\ O$; man erinnert sich ferner, dass nach ihm der Oxaläther unter die durch Chlor nicht zersetzbaren Aetherarten gehört. Nun hat aber REGNAULT (C. 1840. S. 19) die Verbindung $C_4\ Cl_{10}\ O$ wirklich dargestellt, und wenn es auch dem Verf. im Mai nicht gelang, im directen Sonnenlichte diese Verbindung zu erhalten, indem stets der Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_{12}$ entstand, so rührt dies doch wahrscheinlich nur von der zu starken Lichteinwirkung her (REGNAULT arbeitete im Herbste). Der Verf. nahm nun den Oxaläther wieder vor und es gelang ihm in der That, einen Chloroxaläther herzustellen, welcher Chlor statt des Wasserstoffs enthält $= C_4\ Cl_{10}\ O + C_2\ O_3$. Derselbe giebt mit flüssigem Ammoniak Oxamid, mit Ammoniakgas aber ein dem Oxamethan entsprechendes Chloroxamethan $C_4\ Cl_{10}\ O,\ C_2\ O_3 + C_2\ O_2,\ N_2\ H_4$, welches durch die Einwir-

kung flüssigen Ammoniaks ein Ammoniaksalz liefert, aus dem sich eine der Oxalweinsäure (Aetheroxalsäure) analoge Chloroxalweinsäure (Chlorätheroxalsäure) $= C_4\text{-}Cl_{10}\ O + 2\ C_2\ O_3 +$ aq. isoliren lässt. Eine jedenfalls interessante Reihe durch Substitution entstandener Verbindungen.

Chloroxaläther. Wenn man chemisch reinen Oxaläther in einer Retorte bei 100° und im directen Sonnenlichte mit einem Strome trocknen Chlorgases behandelt, so fängt nach 1—2 Stunden Salzsäureentwicklung an, und bei circa 250 Gr. Substanz wird die Masse nach 25—30 Stunden syrupsartig, und nach etwa 48 Stunden erscheinen Krystalle, welche sich bald so mehren, dass der Gasstrom unterbrochen wird. Man decantirt das Flüssige und behandelt es weiter, bis alles in die krystallinische Masse übergegangen ist. Diese presst man wiederholt zwischen Fliesspapier aus, bis dieses nicht mehr befleckt wird, zerreibt sie dann und wäscht sie auf einem Filter mit essigsaurem Holzäther, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Der Filterinhalt wird dann rasch ausgepresst, und das Waschen und Pressen wiederholt, bis keine Spur sauren Geschmacks mehr übrig ist. — Durch die vielen Auspressungen ist indessen die Substanz wieder durch viele organische Filamente verunreinigt worden. Umschmelzen ist nicht anwendbar, da sich die Masse dabei z. Th. wieder zersetzt, sauer und übelriechend wird. Man muss also zu folgendem Kunstgriff seine Zuflucht nehmen: Man breitet 3—4 Decigr. der Substanz auf dem Rande einer Platinschale, möglichst weit vom Boden, aus, stellt die Schaale auf eine metallne Unterlage und fährt mit der Spirituslampe unter dem Rande herum. Die Substanz schmilzt schnell und läuft auf den Boden der Schaale herab, während die Verunreinigungen hängen bleiben. Die Zersetzungsprodukte, denn ohne Verlust geht es nicht ab, entweichen bei diesen kleinen Mengen vollständig als dicker Rauch und man hat auf dem Boden eine kleine krystallisirte Scheibe, welche man 48 St. im Wasser liegen lässt, auf einem Filter abwäscht und schnell im Vacuo trocknet.

Der reine Chloroxaläther bildet farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale, durchsichtige, mit der Zeit milchweiss werdende vierseitige Blättchen, welche bei 144° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, sich in Wasser nicht lösen, an feuchter Luft allmälig (unter Bildung von Salzsäure, Oxals. und einer chlorhaltigen Säure) sauer werden und zerfliessen, durch Alkohol, Holzgeist, Terpentinöl, Aceton, Kartoffelfuselöl sogleich, durch Aether und seine Verbindungen langsamer, durch essigsauren Holzäther endlich nur äusserst langsam zersetzt werden. Alkalien und Ammoniak wirken auf die später zu beschreibende Weise zersetzend. — Diese grosse Zersetzbarkeit durch Feuchtigkeit macht grosse Vorsicht bei der Analyse nöthig. — Der Chloroxaläther besteht aus:

C	14,65	14,97	14,83	6	= 458,622	14,92
H	0,17	0,06	0,07			
Cl	70,70	70,02	70,98	10	= 2213,250	72,06
O				4	= 400,000	13,02
					3071,872	100,00

Behandelt man Chloroxaläther mit kochender Kalilauge, so wird alle Oxalsäure und noch ausserdem 6 Cl abgeschieden. Es müsste also ein Körper $C_4\ Cl_4\ O_4$ (d. h. eine statt des Wasserstoffs Chlor enthaltende Aepfelsäure, bleiben, wenn das abgeschiedene Chlor durch Sauerstoff ersetzt worden ist. Bei einem Versuche mit Natronlauge behandelte man die alkalische Lösung mit Kohlensäure, verdampfte bei 100° zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Alkohol, verdampfte wieder u. s. f., bis man eine von Oxalsäure und Salzsäure freie Substanz erhielt, was übrigens nur mit der am Rande der Schale abgesetzten Substanz möglich war. Man erhielt so ein blättriges, deliquescirendes, bitter schmeckendes, durch Silbersalze nicht fällbares Salz, welches beim Glühen einen Rückstand von Chlornatrium gab. Einige Analysen schienen die Annahme, dass es das Natronsalz der Säure $C_4\ Cl_4\ O_4$ sei, völlig zu bestätigen. — Die Produkte der allmähligen Zersetzung des Chloroxaläthers in feuchter Luft scheinen ganz *dieselben* zu sein.

Uebergiesst man pulverisirten Chloroxaläther mit flüssigem Aetzammoniak, so wird Alles aus dem Gefässe geschleudert; man muss daher den erstern in kleinen Mengen in das letztere werfen. Unter Zischen entwickelt sich jedesmal ein weisser Dampf und eine weisse Substanz fällt zu Boden. In der Flüssigkeit ist Salmiak, etwas Oxalsäure und Spuren eines andern, aber vom Salmiak nicht gut zu trennenden chlorhaltigen Ammoniaksalzes enthalten. Die weisse abgeschiedene Substanz enthielt 27,35 p. c. C, war neutral, geschmacklos, in absolutem Alkohol gar nicht, in kaltem Wasser kaum löslich, entwickelte mit kochender Kalilauge Ammoniak, während sich oxals. Kali bildete, kurz sie war Oxamid.

Wenn man dagegen Chloroxaläther in einer Retorte mit trocknem Ammoniakgase behandelt, so entwickeln sich weisse Dämpfe, die sich an den Wänden zu Flocken condensiren, und ein übelriechender Rauch. Nach Beendigung der Operation ist der grösste Theil des Retortenhalses mit kleinen glänzenden Blättchen erfüllt, während an den Wänden des Bauches eine gelbliche, krystallinische Kruste hängt. Löst man Alles in kochendem Wasser, so setzen sich beim Erkalten prismatische Nadeln ab; die Mutterlauge enthält Salmiak und eine kleine Menge einer gelben, sich in harten, rundlichen Kügelchen absetzenden, mit Aetzkalk kein, mit Aetzkali aber viel Ammoniak

entwickelnden Substanz. — Die prismatischen Nadeln erscheinen nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weiss, wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich, von süssem, später bitterem Geschmack, bei 134° C schmelzend, aber vorher schon z. Th. sublimirend, bei 200° kochend. Die Lösung dieser Substanz wird weder von salpeters. Silber, noch von Chlorcalcium gefällt. Bei längerem Kochen mit Kalilauge entwickelt die Substanz Ammoniak und man erhält oxals. Kali, Chlorkalium, und ein anderes, chlorhaltiges, aber Silbersalze nicht fällendes Salz (wahrscheinlich dasselbe, was auch durch unmittelbare Behandlung des Chloroxaläthers mit Kali erhalten wird). Diese Substanz ist Chloroxamethan, denn sie besteht aus:

C	17,15	16,80	16,60	8 =	611,496	16,86
H		0,71	0,77	4 =	24,958	0,68
Cl	60,64	60,94		10 =	2213,250	61,02
N	4,84			2 =	177,036	4,88
O				6 =	600,000	16,56
					3626,740	100,00

In flüssigem Aetzammoniak verschwindet das Chloroxamethan allmählig und man erhält eine von Oxalsäure und Salzsäure ganz freie Flüss., die im Vacuo abgedampft eine prismatisch-krystallinische Masse giebt. Diese Masse ist ein deliquescirendes, an der feuchten Luft gelblich werdendes, bitter schmeckendes, schwach sauer reagirendes, ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Alkohol lösliches Ammoniaksalz von folgender Zusammensetzung:

C	15,69	15,67	8 =	611,496	15,87
H	1,41	1,38	8 =	49,916	1,29
Cl	57,44		10 =	2213,250	57,46
N	4,42		2 =	177,036	4,59
O			8 =	800,000	20,79
				3851,698	100,00

Um aus diesem Salze die Chlorätheroxalsäure zu isoliren, versetzt man seine Lösung mit einem bestimmten Gewicht von kohlens. Natron, concentrirt im Sandbade auf $\frac{3}{4}$ und trocknet im Vacuo vollends ein; den Rückstand löst man in Wasser, welchem gerade die zu Sättigung des Natrons nöthige Menge Schwefelsäure zugesetzt ist, trocknet wieder ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und verdunstet die Lösung im Vacuo. — Man erhält so eine aus Nadeln bestehende, farblose, brennend schmeckende, die Haut ätzende, auf der Zunge einen weissen Fleck machende, in Alkohol, Aether und Wasser sehr lösliche, deliquescirende Masse, welche kohlensaure Salze unter Aufbrausen zersetzt und lösliche Salze bildet. Sie besteht aus:

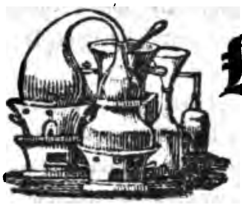
C	16,23	16,28	8 =	611,496	16,81
H			2 =	12,480	0,34
Cl	60,05	60,35	10 =	2213,250	60,85
O			8 =	800,000	22,00
				3637,226	100,00

also $C_4 Cl_{10} O, C_2 O_3 + C_2 O_{31}, H_2 O$.

Alkohol wirkt auf sehr complicirte Weise auf den Chloroxaläther; es entstehen 7 — 8 Produkte, deren relative Quantitäten nach der Stärke des Alkohols, der Temperatur, der Grösse der Masse u. s. w. variiren. Hier sollen nur die Hauptprodukte erwähnt werden. — Sobald Chloroxaläther mit Alkohol in Berührung kommt, bemerkt man ein leichtes Aufbrausen und Entwicklung von wenig Kohlenoxydgas, welches stets von etwas Salzsäure, zuweilen auch von Kohlensäure begleitet ist. Die Masse erhitzt sich dabei, der Chloroxaläther verschwindet und man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser ein wenig gefärbtes Oel absetzt, übrigens Oxalsäure, Salzsäure und noch zwei chlorhaltige, nicht gut zu trennende Säuren enthält, von denen die eine wahrscheinlich Chloratheroxalsäure ist. Jenes Oel wird stets von Oxaläther, einem secundären Produkte von Einwirkung der frei gewordenen Oxalsäure auf den Alkohol, begleitet und konnte von diesem nicht vollständig gereinigt werden. Das blos durch Waschen von Oxalsäure und Salzsäure befreite Oel ist gelblich, von weinartigem Geruch, süssem Geschmack, völlig neutral (an feuchter Luft jedoch sauer werdend); kocht bei 200°, ist aber dann schon gefärbt; hat ein spec. Gew. = 1,3485 bei 16°; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es ertheilt dem Wasser bei längerer Berührung schwach saure Reaction, ohne dass dieses Oxalsäure oder Salzsäure enthält; in alkoholischen Lösungen verschwindet es; in der Hitze entstehen dabei Salzsäure und Oxalsäure, in der Kälte nicht, wohl aber lässt sich dann aus der Lösung auf die früher angegebene Art Chlorätheroxalsäure isoliren; flüssiges Aetzammoniak verwandelt das Oel in eine krystallinische, in Alkohol leicht lösliche Masse, welche sich ganz wie Chloroxamethan verhält und 60,77 p. c. Chlor gab. — Dieses Oel enthielt 62,59 Cl und 17,11 — 17,17 C. Der Verf. sieht es als wasserfreie Chlorätheroxalsäure an $= C_4 Cl_{10} O + 2 C_2 O_3$, welche Formel 62,79 Cl, 17,34 C und 19,87 O verlangt. *(Ann. de Chim. et de Phys. LXXIV. Juill.* 1840. *p.* 299 — 325.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



28. Novbr. 1840. №. 51.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Verhalten mehrer ätherischer Oele zu Jod, von Beschorner.

Aus einem Schriftchen des Verfassers: Verfälschungen ätherischer und fetter Oele u. s. w. Berlin 1840. 8., entnehmen wir die vergleichenden Angaben über das Verhalten reiner und mit Terpentinöl verfälschter Oele zu Jod.

Ol. Absinthii. Mit Jod entwickeln sich rothviolette Dämpfe und ein gelber Nebel, es erhitzt sich nur wenig und fulminirt nicht. Es bildet sich eine braune dickflüssige, nicht mehr bitter, sondern schwach säuerlich schmeckende Materie. Bei der geringsten Verunreinigung mit Terpentinöl fulminirt es stark.

Ol. Amygdalar. amarar. Strohgelb und in bester Qualität, färbte sich mit Jod rothbraun, ohne es aufzulösen oder sich zu verdicken. Terpentinöl möchte wohl nicht als Verunreinigung vorkommen; sollte es aber sein, so fulminirt das verunreinigte Bittermandelöl mit Jod, wenigstens würde es rothviolette Nebel ausstossen.

Ol. Anisi sem. In sehr kleiner Menge selbst destillirtes, auch sehr schönes, aus Leipzig bezogenes blieben mit Jod beinahe unverändert, erst nach einer halben Minute ungefähr fing das Jod an sich aufzulösen, und theilte dem noch weissen Oel um das Jod herum eine schöne braune Farbe mit, indem das Jod sich zu einer harten Kruste vereinigte und dem Gefässe fest anhing.

Ol. Anthos. Bei der Berührung mit Jod gelbrothe Dämpfe, deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Fulmination. Ist es mit Terpentinöl verunreinigt, erfolgt sogleich Fulmination.

Ol. cortic. Aurant. Lebhaftes Auflösen des Jods und strahlenförmiges Ausströmen der Jodsolution mit braunrother Färbung. Keine Fulmination, keine Erhitzung. Bei mit Terpentinöl verunreinigtem tritt sogleich heftige Fulmination ein, mit violettem Dampf und ziemlich bedeutendem Geräusch.

Ol. flor. Aurantior. seu Neroli. Mit Jod heftig fulminirend, auch bildet es einen rothen Anflug um das Gemenge. Rückstände gelblich rothbraun, mit unangenehmem, stechend brenzlichem Geruche, dünnflüssig. Das Orangenblüthenöl, welches bei uns im Handel vorkommt, ist mit Orangenblüthengeruch geschwängertes Bergamottenöl, daher in seiner Wirkung auf Jod mit dem Bergamottenöl ganz gleich, und unterscheidet sich von diesem nur durch das geringere spec. Gewicht. Das mit Terpentinöl verunreinigte ist schwerer.

Ol. Bergamottae. Langsame, aber starke Fulmination auch bei einer Mischung von 5 Theilen Oel und 1 Theil Alkohol. Der sich entwickelnde Dampf ist sehr schön dunkelblau-violett, der Nebel gelb, nicht sehr bedeutend. Der Rückstand grünschwarz. Ist *Oleum Terebinth.* beigemischt, so erkennt man es durch den rothvioletten Dampf, den schwarzbraunen Rückstand und den brenzlichen Terpentinölgeruch. *Alkohol*gehalt wird durch Kalium erkannt.

Ol. Cajeputi. Lebhaft grün, schön klar und durchsichtig und von reinem Geruche aus Leipzig bezogen, bewirkte mit Jod zusammengebracht keine Fulmination, auch keine Erhitzung; von Seiten des Jods findet eine Ausstossung der dunkelbraunen zähen Jodsolution in das das Jod umgebende, noch ungefärbte und dünnflüssige Oel statt. Die Auflösung geht aber nur langsam vorwärts.

Die geringste Verunreinigung mit Terpentinöl giebt sich beim Zusammenbringen mit Jod durch violetten Dampf zu erkennen. Die Rückstände sind stets rothbraun. Dieses Verhalten zu Jod, der Siedepunkt unter 175°, so wie das grössere spec. Gewicht (als 0,978) sind sichere Kennzeichen der Verfälschung mit Terpentinöl.

Ol. Carvi. Nicht die mindeste Reaction mit Jod, einige Verdickung und braunrothe Färbung, Rückstand rothbraun mit Kümmelgeruch, Terpentinölgehalt giebt sich durch die Probe mit Jod und durch das geringere spec. Gew. (als 0,95) zu erkennen.

Ol. Caryophyll. Keine Fulmination, keine Erhitzung mit Jod. Braune Auflösung. Rückstand dunkelrothbraun mit Beibehaltung des Nelkengeruchs. Die Verunreinigung mit Alkohol, die bei diesem Oele sehr häufig vorkommt, weniger mit Terpentinöl, wird durch das geringere spec. Gew. (als 1,03) und durch Kalium erkannt, Terpentinöl durch Jod.

Ol. Cascarillae. Löst das Jod mit brauner Farbe auf und verdickt sich.

Ol. Cassiae Cinnamomi. Leichtes Auflösen des Jod mit braunrother Farbe und bedeutende Verdickung des Oels.

Ol. Chamomill. aethereum. Ein selbst bereitetes und ein 7 Jahr altes, vorschriftsmässig aufbewahrtes, Oel mit Jod zusammengebracht, brachte ein Ausstossen ganz leichten weisslichen, kaum bemerkbaren Nebels hervor. Das Oel verdickte sich zur Extractconsistenz, und löste sich später als erhärtete Masse von dem Gefässe leicht ab, ohne irgend einen Fleck zu hinterlassen. Zusatz von *Ol. Citri* ist durch Jod auf die von Zeller angegebene Art zu entdecken.

Ol. Citri. Obgleich dieses Oel bei der Fulmination ebenfalls wie *Ol. Terebinth.* violettfarbene Dämpfe und einen gelben Nebel ausstösst, so ist doch der Grad der Vehemenz bedeutend verschieden, indem *Ol. Citri* nur gemächlich und mit wenig oder gar keinem Geräusch fulminirt; auch unterscheiden sie sich durch die Rückstände, indem der von *Ol. Citri* gelblich rothbraun, der von *Ol. Terebinth.* rothbraun erscheint; das beste Unterscheidungszeichen ist aber hier das specifische Gewicht, indem das Citronenöl bedeutend leichter als das Terpentinöl ist.

Ol. sem. Cynae. Frisch bereitetes, auch älteres auf Jod gegossen, färbte sich schnell rothbraun und verharzte sich. Der Rückstand braun und von Honigconsitzenz.

Ol. Foenicul. Beim Zusammenbringen mit Jod hellgelblicher, ganz schwacher Nebel und etwas stärkere Verdickung als bei *Ol. Carvi.*

Ol. Junip. baccar. Bei frischem Oel sogleich starke Verpuffung und Erhitzung unter Entwickelung violetter Dämpfe und gelblichen Nebels, das Gemenge weit aus einander treibend, und um dieses herum einen rothen leicht auflöslichen Anflug bildend. Der Rückstand ist gelblich grünschwarz, dünnflüssig, nach 24 Stunden aber lederartig. Bei dem mit Terpentinöl vermischten ist der Nebel röthlich und der Dampf rothviolett, auch giebt sich das Terpentinöl durch den Geruch des Rückstandes zu erkennen. Bei einem älteren, aber ächten Wacholderöl tritt die Fulmination und Erhitzung erst nach 15 – 20 Sekunden ein, aber eben so stark wie beim frisch bereiteten; ist es aber zu alt und zu sehr verharzt, so tritt die Fulmination gar nicht ein, und das Oel löst nur das Jod ganz langsam und mit brauner Färbung auf.

Ol. Lavandul. Mit Jod starkes Verpuffen und Erhitzen, selbst bei einer Verdünnung mit Alkohol zu gleichen Theilen, gelber Nebel, Rückstand verharzt, dunkelbraun. Die Fulmination erfolgt beim *Ol. Terebinth.* viel schneller und heftiger, und zwar so, dass beim Zusammenbringen des Jods mit dem Terpentinöl durch das Verpuffen das ätherische Oel auf eine grosse

Fläche verbreitet wird, dieses findet nicht so stark statt beim Zusammenbringen des Jods mit Lavendelöl, und sehr wenig beim Zusammenbringen des Jods mit Lavendelöl, welches mit Terpentinöl verunreinigt ist, welche Verunreinigung sich auch durch gelbbraunen Rückstand und den gelbrothen Nebel unterscheidet. Das reine Lavendelöl hinterlässt nach der Fulmination um den Rückstand einen goldgelben Hof, während das unreine einen rothbraunen Hof hinterlässt.

Ol. Macidis. Beim Zusammenbringen mit Jod heftig fulminirend und einen punktirten grünlich violettbraunen, später ganz zähe werdenden Rückstand hinterlassend, welcher einige Zeit nachher noch raucht und, in mehr Oel aufgelöst, eine schmutzig gelbgrüne Auflösung giebt. Bei Verunreinigung mit Terpentinöl ebenfalls stark fulminirend; man wird aber, selbst bei der geringsten Verunreinigung, den brenzlichen Terpentinölgeruch des Rückstandes nicht verkennen. Verunreinigtes Oel mit Jod zusammengebracht, fulminirt mit solcher Heftigkeit, dass weit um das Oel herum das Gefäss mit einem rothbraunen Anflug bedeckt ist, den aber das Oel augenblicklich auflöst.

Ol. Menth. crisp. Mit Jod keine Fulmination, einige Verdickung, braunrothe Färbung, unveränderter Geruch des Oels.

Ol. Menth. pip. Keine Fulmination, keine Erhitzung, nur ganz ruhige Auflösung des Jods mit rothbrauner Farbe. Rückstand schwarzroth. Dieses gilt auch bei einem Oel, welches auf 2 Theile desselben einen Theil Alkohol enthält.

Ol. Millefolii. Entwickelt leichte rothe Dämpfe, und erwärmt sich ein wenig ohne Fulmination.

Ol. Origani cretici. Löst das Jod auf ohne Fulmination und Erhitzung. Rückstand dunkelbraun mit Beibehaltung des angenehmen Geruchs.

Ol. Petrae rectificat. et non rectificat. Sie werden von Jod schön carmoisinroth gefärbt und das unaufgelöste Jod in eine zähe gelbbraune Masse verwandelt. Ist es mit Terpentinöl verunreinigt, so fulminirt es mit Jod.

Ol. Petroselin. sem. löst Jod langsam auf.

Ol. Rosarum verum et (germanic. Zeller*)* färben sich mit Jod braun ohne Erhitzung und Fulmination.

Ol. Rutae. Mit Jod nicht die mindeste Fulmination, einige Verdickung und braunrothe Färbung. Unveränderter Geruch des Oels.

Ol. Sabinae. Bei frischem Oele nach kurzer, bei älterem nach längerer Zeit starke Fulmination und Erhitzung unter Entbindung violetter Dämpfe und gelber Nebel. Der Rückstand des ächten ist grünbraun, der des mit Terpentinöl vermischten mehr rothbraun. Die Fulmination des un-

reinen erfolgt sehr schnell und mit solcher Heftigkeit, dass sich um das Gemenge herum ein rothbrauner Anflug bildet. Der Dampf des unächten ist mehr blauviolett, der des ächten mehr rothviolett.

Ol. Serpylli. Allmäliges Auflösen des Jod mit dunkelbrauner Farbe und Bildung einer Syrup ähnlichen, nach *Oleum Thymi* riechenden Harzsubstanz,

Ol. Sinapeos. Frisches, selbst destillirtes, auch ein Jahr altes löste das Jod auf mit rothbrauner Farbe, ohne sich zu erhitzen und ohne Ausstossen von Dampf oder Nebel. Bei geringer Verunreinigung mit Terpentinöl Ausstossen rother Dämpfe, bei grösserer Verunreinigung heftige Fulmination.

Ol. Succin. rectif. et non rectificatum. Beide lösen das Jod erst nach längerer Zeit auf, mit braunrother Farbe, indem sie sich verdicken.

Ol Tanaceti. Mit Jod nicht die mindeste Fulmination, einige Verdickung und braunrothe Färbung, unveränderter Geruch des Oels, ein schöner, rothbrauner Rückstand.

Ol. Terebinth. Heftige, augenblickliche Fulmination, unter Entwickelung rothvioletter Dämpfe und eines gelbrothen, sich ziemlich ausbreitenden Nebels, auch findet Geräusch dabei statt, und es bildet sich ein rother Anflug um das Oel herum, wenn man Jod hineinschüttet. Der Rückstand ist rothbraun und riecht unangenehm brenzlich, mit welchem unangenehmen Geruch sich auch die das Oel umgebende Atmosphäre schwängert. Diesen unangenehmen brenzlichen Geruch riecht man aus allen Mischungen mit andern Oelen heraus, wenn diese mit Jod behandelt werden.

Ol. Thymi. Mit Jod gelbrothe Dämpfe. Deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Fulmination. Rückstand rothbraun mit Thymiangeruch.

Ol. Valerianae. Sehr schönes, aus Leipzig bezogenes löste das Jod langsam auf, indem die Jodauflösung sich fadenförmig mit dem noch unveränderten Oel vermischt. Die Auflösung ist rothbraun. Der Rückstand bildet eine dem Syrup ähnliche Flüssigkeit.

Analysen der Blätter von *Polygonum tinctorium* und Indiggehalt derselben, von O. Hervy und von Girardin und Preisser.

Bekanntlich wird das *Polygonum tinctorium* neuerdings in Frankreich sehr als Indigsurrogat angebaut. Es ist dadurch die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht blos in praktischer Hinsicht darauf gelenkt worden, und wir lassen hier zunächst die theoretischen Resultate zweier Arbeiten folgen, welche auf Veranlassung einer Preisfrage der *Société de Pharm.* entstanden und auch mit Preisen belohnt worden sind.

I. Die Arbeit von OSMIN HERVY zerfällt in eine Analyse der frischen Blätter und Untersuchungen über den Zustand des Indigblaus in denselben; einen dritten Theil, vom Anbau, der Ernte, Behandlung u. s. w. des Polygonums handelnd, übergehen wir fast ganz.

A. Analyse der frischen Blätter. Man behandelte dieselben mit reinem Aether in einem Verdrängungsapparate, und nach einem Maceriren von einigen Minuten liess man die Flüssigkeit ab, um sie sogleich der Destillation zu unterwerfen. Die Aethertinctur hatte ein reines Blau, welches aber nur wenig Intensität besass. Sie gab als erstes Produkt ihrer Abdampfung kleine Indigblau-Krystalle von flohbrauner Farbe, welche man leicht abscheiden und durch Waschen mit etwas kaltem Aether rein erhalten kann.

Als die Destillation vor ihrer völligen Beendigung unterbrochen worden war, brachte man den Rückstand der Aethertinctur in einen andern Kolben, um leichter die eben erwähnten Krystalle abscheiden zu können. Man bemerkte, dass die Farbe der obenauf stehenden Flüssigkeit ganz dunkel geworden war, und statt der blauen eine schöne rothe Farbe angenommen hatte. Die Destillation wurde nunmehr beendigt und der Rückstand in ein wenig Alkohol aufgelöst, welcher einige braune Flocken abschied. Diese Auflösung gab nach dem Filtriren und Abdampfen bis zur Trockne ein rothes *Harz* No. 1.

Nach der ersten Behandlung der Blätter mit Aether wurde eine zweite, nachher eine dritte vorgenommen. Diese länger fortgesetzten Macerationen gaben gelblich-grüne Tincturen. Zu unterst in diesen Aethertincturen befand sich eine aus ihnen abgeschiedene wässrige und röthliche Flüssigkeit, No. 2. Die ätherischen Flüssigkeiten wurden zusammengegossen und liessen beim Destilliren ein Extract, No. 3.

Die mit Aether ausgezogenen Blätter hatten ihre grüne Farbe verloren. Sie besassen eine schöne gelbe Farbe. Bei der Behandlung mit Alkohol von 36° nahmen sie schnell eine gelbe Farbe an, welche in der ersten Zeit immer dunkler wurde. Nach 24stündigem Maceriren wurde der Alkohol abgegossen. Die Blätter traten bei nochmaligem Waschen mit Alkohol ihm nichts mehr ab. Die weingeistige Tinctur wurde abgedampft und hinterliess das gelblich-braune Produkt No. 4.

Nach diesen Behandlungen waren die Blätter des Polygonum weiss, sie liessen sich aber so leicht zerreiben, dass sie bei dem geringsten Drucke zerfielen. Da kaltes Wasser ihnen ihr Wasser und ihre natürliche Biegsamkeit wieder zurückgab, ohne etwas davon aufzulösen, so behandelte man sie mit siedendem Wasser. Nach einem einstündigen Sieden war das Blatt durchaus in seiner Organisation nicht verändert. Die wässrige Flüssigkeit wurde

filtrirt, und man erhielt bei ihrem Abdampfen ein Extract, welches Gummi, Salze und die auch in No. 4 enthaltene Säure lieferte.

Alkalien zogen dann noch Pektin und Eiweiss aus. Die Asche bestand aus kohlensaurem, schwefels., salzs. und kieselsaurem Kali, kohlens. Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Kieselerde.

Rothes Harz, No. 1. Das rothe Harz des Polygonum besitzt eine schöne rothe Farbe, wenn es sich zwischen dem Auge und dem Lichte befindet. Im entgegengesetzten Falle scheint es dunkelroth zu sein. Es ist hart und brüchig und lässt sich leicht pulvern.

Bei dem Zutritte der Luft erhitzt wird es weich, schmilzt, bläht sich und verbrennt mit einer Flamme, wobei es als Rückstand eine voluminöse Kohle giebt, welche beim Glühen keine Asche zurücklässt. In einer unten zugeschmolzenen Röhre erhitzt, verbreitet es Dämpfe, welche das rothe Lackmuspapier bläuen. Bei der Destillation im luftleeren Raume gab es ein ammoniakhaltiges Oel und eine voluminöse Kohle.

Es besteht, wie der Indigo, aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Dieser letztere Körper scheint selbst in einem Verhältnisse sich darin zu befinden, das wenig von dem verschieden ist, worin er in dem Indigblau existirt.

Das rothe Harz des Polygonum ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Essigsäure, Kali und Ammoniak lösen es in geringer Menge auf. Chlorwasserstoffsäure schwärzt es, ohne es aufzulösen. Conc. Schwefelsäure löst es auf und nimmt eine gelbe Farbe an. Wasserfreie Schwefelsäure macht anfangs seine rothe Farbe dunkel und diese rothe Farbe bleibt, wenn man mit Wasser verdünnt. Dieses Phänomen hat viele Aehnlichkeit mit der Reaction der wasserfreien Schwefelsäure auf den Indigo.

Bei der Behandlung mit siedender Salpetersäure ist die Reaction lebhaft, es entwickeln sich reichliche rothbraune Dämpfe, das rothe Harz löst sich auf, die Flüssigkeit nimmt eine röthlich-gelbe Farbe an und eine wachsartige Substanz steigt auf die Oberfläche. Wenn sich keine rothbraunen Dämpfe mehr bilden, so theilt sich die saure Flüssigkeit nach dem Abdampfen und Auflösen in siedendem Wasser in zwei Theile: Die wässrige Auflösung ist sauer gegen Reagentien und äusserst bitter. Sie krystallisirt bei gehörigem Abdampfen in gelben Nadeln, und bildet mit dem Kali ein gelbes krystallisirbares, in Wasser nicht sehr lösliches, in der Hitze detonirendes Salz, also Kohlenstickstoffsäure. Das gelbe Harz besitzt eine orangegelbe Farbe, ist hart, zerreiblich und in Wasser unlöslich. In warmem Wasser wird sie weich und gegen 80° flüssig. Sie ist sauer und löst sich sehr gut in Aetzalkalien auf. Sie ist in Alkohol löslich, und in ihrer Auflösung erzeugt das Wasser einen Niederschlag. Kurz, sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die

harzige Substanz, welche den Rückstand der Zersetzung des Indigblaues durch Salpetersäure bildet.

Die weingeistige Auflösung des rothen Harzes wird durch wasserhaltige Schwefelsäure gefällt. Kalkwasser, Barytwasser, basisches essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen sie roth. Zinnchlorür fällt sie dunkelroth. Alaun bildet in ihrer Auflösung einen schönen rothen Lack, welcher der Wirkung des kohlensauren Natrons widersteht. Man konnte sie *auf* Wolle und Seide fixiren, wenn dieselben gehörig alaunt waren.

Das rothe Harz kann aus den trocknen Blättern des *Polygonum tinctorium* eben so wenig als das Indigblau durch Auflösungsmittel abgeschieden werden. Aether, Alkohol und Wasser lösen alsdann weder Indigblau, noch rothes Harz auf. Die Macerationen, Aufgüsse und Decocte färben sich mit diesen Vehikeln gelb. Nur durch die Behandlung der trocknen Blätter durch die Küpe, d. h. durch ein Gemisch von Wasser, schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk, gelang es, aus dem durch dieses Verfahren erhaltenen Indigo das rothe Harz auszuziehen.

Flüssigkeit, No. 2. Sie verhielt sich gegen das Reactionspapier neutral, enthielt lösliche Salze, Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Vorzüglich aber zog sie die Aufmerksamkeit durch ihre Eigenschaft an, *durch* Säuren eine grünliche Farbe anzunehmen und durch concentrirte Schwefelsäure in grünen Flocken gefällt zu werden. Alkalien verwandelten ihre grüne Farbe in die rosenrothe, und die Aetzalkalien entwickelten Ammoniak daraus.

Diese Substanz (Chevreuls grüne Substanz) ist, so wie man sie aus dem Polygonum erhält, rosenroth, nicht sehr löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Alkalien lösen sie auf und entwickeln daraus Ammoniak. Verdünnte Säuren lösen sie auf, wobei sie dieselbe grün färben. Concentrirte Säuren färben sie grün, ohne sie aufzulösen, und fällen ihre concentrirte wässrige Auflösung in grünen Flocken. Die grünen Flocken sind weit weniger in Wasser löslich als die Substanz im rosenrothen Zustande, und die Alkalien geben, indem sie dieselben rosenroth färben, ihnen ihre Auflöslichkeit wieder.

Wenn man die frischen Blätter von Polygonum zerstösst und den Brei mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man eine wässrige Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren röthlich ist und die grüne Substanz enthält. Durch Abdampfen erhält man ein Extract, welches dem Aether gelbe Substanz abtritt. Behandelt man dieses Extract nachher mit Alkohol von 40°, so erhält man die grüne Substanz fast in reinem Zustande. — Der Brei der frischen Blätter tritt an die Alkalien, wie an das Wasser, die grüne Substanz ab, die man abscheiden kann, wie die, welche kaltes Wasser dem Brei entzogen hat. Vilmorin, Sohn, hat sie durch Fällung mit Schwefelsäure aus den wässri-

gen und concentrirten Auszügen des Polygonum erhalten. Der Indigo wird gefällt und zugleich die grüne Substanz. Wäscht man den Niederschlag mit Wasser, so erhält man, sobald der Niederschlag sauer ist, eine grüne Flüssigkeit. Ist er aber neutral, so nimmt das Waschwasser eine schöne rosenrothe Farbe an.

Extract No. 3. Dieses enthält: eine Verbindung von Indigblau und rothem Harz, Chlorophyll, Eisenoxyd, Spuren von Kieselerde. Das blosse Waschen mit dem Aether, welcher die erste Aethertinctur gab, hatte nur $\frac{7}{12}$ des in dem Blatte enthaltenen Indigblaues aufgelöst. Die zurückbleibenden $\frac{5}{12}$ wurden durch längeres Maceriren in Aether aufgelöst, wodurch den Blättern das ganze Indigblau vollends entzogen wurde. In diesem Falle, wie während des Abdampfens der ersten Aethertinctur, setzte sich das Indigblau an den Wänden des Kolbens ab. Die Flüssigkeit färbte sich aber nicht roth. Das erhaltene Extract trat an siedenden Alkohol das rothe Harz und das Chlorophyll ab. Durch Chlorwasserstoffsäure entzog man ein wenig Eisen, und der Rückstand des Extractes bestand aus Indigblau und Spuren von Kieselerde.

Das Extract No. 4 löst sich sehr gut in Alkohol auf. Seine Auflösung, die gelb ist, wird weder durch Kali noch durch Ammoniak modificirt. Kalkwasser, Barytwasser und metallische Auflösungen erzeugen darin gelbe Niederschläge. Aether scheidet es in zwei Theile:

1) Gelbes Harz. Nach dem Abscheiden von dem weingeistigen Extracte durch Aether ist es neutral, besitzt eine gelbe Farbe, fühlt sich fettig an, befleckt aber das Papier nicht wie ein nicht flüchtiges Oel, sondern nach Art der Harze. Es ist geruchlos, hat einen bittern Geschmack, ist löslich in Aether und in concentrirtem Alkohol, unlöslich in Wasser, welches es aus seiner weingeistigen Auflösung als weisses Pulver fällt. Es ist fast unlöslich in Kali und Ammoniak, d. h. die Auflösungen dieser Alkalien färben sich etwas beim Zusammentreffen mit demselben. Chlor entfärbt das gelbe Harz. Verdünnte Salpetersäure entfärbt es allmählig. Schwefelsäure macht es grün. Durch die andern Säuren erleidet es keine Veränderung.

Dieses gelbe Harz scheint nur eine Umwandlung des grünen Chlorophylls zu sein. Diese Meinung ist hauptsächlich auf die Erfahrung gegründet, dass die Auflösung des Chlorophylls in Aether, welche sogleich nach dem Bereiten grün ist, nach einigen Stunden gelb wird. Die Auflösung des Chlorophylls in Terpentinöl besitzt ferner beim Auflösen eine sehr starke grüne Farbe, wird aber einige Augenblicke nachher gelb. Der Verf. hat auch die Bemerkung gemacht, dass das gelbe Chlorophyll wieder grünes werden kann, sowohl wenn man es in einer sehr dünnen Schicht auf eine Glasscheibe bringt, oder es auf Papier aufträgt.

2) Freie Säure. Diese Säure ist in Aether und Alkohol von 40° unlöslich, löslich in verdünntem Alkohol und in Wasser. Die etwas röthliche Flüssigkeit verhielt sich gegen die Reagentien sauer. Sie nahm durch alkalische Auflösungen eine gelbe Farbe an und gab durch Auflösungen von Erden und Metallen einen gelben Niederschlag. Diese Färbung der Flüssigkeiten und der Niederschläge rührte von der Anwesenheit einer geringen Menge von gelbem Chlorophyll her.

Die kohlensauren Salze der Asche rühren von dem Pektin und der Oxalsäure her.

B. Ueber die Art, wie das Indigblau* in den Blättern des *Polygonum tinctorium* enthalten ist.

Die Präexistenz einer Verbindung von Indigblau und Harz in den Blättern des Polygonum wird offenbar dadurch bewiesen, dass man sie aus den frischen Blättern vermittels des Aethers abscheiden kann.

Wenn man reinen Aether auf frische Blätter des Polygonum bringt, so erhält man eine Flüssigkeit von einem zarten Blau, die, in eine weite Schale gegossen, bei freiwilliger Verdunstung die natürliche Verbindung in Gestalt eines gelblichen, in Aether löslichen Rückstandes lässt, welcher die Eigenschaften der ursprünglichen Aethertinctur zeigt.

Wenn man, statt die Blätter mit Aether direct zu behandeln, *sie mit* Wasser behandelt und nachher die wässrige Flüssigkeit mit Aether schüttelt, so erhält man eine Auflösung in Aether, welche dieselben Eigenschaften wie die erste aus den Blättern bereitete Tinctur zeigt. Bei der freiwilligen Verdunstung lässt diese ätherische Flüssigkeit die natürliche Verbindung rein zurück; denn in diesem Falle kann sie keine Spuren von Chlorophyll enthalten, wie der directe Aetherauszug der Blätter. Auch zeigt sie unter dem Mikroskope auf das Genaueste reguläre Formen.

Die Aethertinctur der grünen Blätter des Polygonum besitzt eine zarte blaue Farbe, sie entfärbt sich nach einigen Stunden durch die Luft oder den Sauerstoff; allein erleidet sie keine Veränderung. Kohlensäure und organische Säuren äussern keine Wirkung auf sie. Unterwirft man sie aber der Reaction der Mineralsäuren oder der Mineralbasen, so zeigen sie sogleich andere merkwürdige Phänomene. So wird durch Salpetersäure die blaue Färbung sogleich intensiver. Die Säure wirkt in diesem Falle jedoch nicht dadurch, dass sie den Indigo oxydirt, sondern dadurch, dass sie die natürliche Verbindung zerstört. Denn wenn die anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, mit der Aethertinctur zusammengebracht werden, so

---

* Die Menge reinen Indigblaus, welche dargestellt werden konnte, war nicht über ½ p. c. der frischen Blätter.

zersetzen sie dieselbe, indem sie den blauen Indigo fällen. Indessen reagiren diese concentrirten Säuren auf das so zertheilte Indigblau, und auf das Blau folgt Grün, welches ins Rothe übergeht. Die Alkalien reagiren eben so wie die Säuren auf die Aethertinctur. So nimmt z. B. die Aethertinctur, mit Kali in Alkohol zusammengebracht, sogleich eine so dunkle Farbe an, dass die Flüssigkeit undurchsichtig scheint. Die anderen starken Alkalien, wie Natron und Ammoniak, verhalten sich eben so wie Kali. Die schwächeren Alkalien, wie die kohlensauren Alkalien, Kalk und Magnesia, reagiren auf die Aethertinctur wie die starken Basen, blos dass die Intensität im Verhältniss zu der geringen Stärke des Alkali's abnimmt.

Der wässrige Aufguss der frischen Blätter des Polygonum besitzt dieselben Eigenschaften wie die Aethertinctur. Nur sind in diesem Falle die Reactionen nicht so rein.

Ein blosses Waschen mit Aether reicht hin, um der Pflanze die natürliche Verbindung zu entziehen. Dieses Waschen giebt, wenn es mit Ausschluss der Luft vorgenommen wird, eine blau gefärbte Flüssigkeit, um so dunkler, je älter das Blatt ist.

Die bei abgehaltener Luft durch Alkalien oder Säuren zersetzten Aethertincturen lassen Indigo fallen, aber im Verhältniss zu ihrer Färbung, so dass eine aus sehr jungen Blättern bereitete und kaum gefärbte Flüssigkeit kaum einen Absatz giebt, während eine aus sehr alten Blättern bereitete weit mehr fallen lässt. Wir werden später sehen, dass eine mit erbleichten Blättern bereitete Tinctur ganz farblos ist und beim Ausschlusse der Luft durch die Reagentien kein Blau giebt.

Das Indigblau muss daher, wenn es niederfallen soll, sich im blauen Zustande befinden oder in denselben übergehen, und weil alle diese Flüssigkeiten, welche, wie wir sahen, verschiedene Niederschläge geben, so befindet sich das Indigblau in zwei Zuständen darin, und aus der Natur der Niederschläge erhellt, dass sie im Verhältniss der Entwickelung der Blätter, welche die Auszüge gegeben haben, blauen Indigo enthalten, so dass die zur Reife gelangten Blätter dasselbe fast ganz im blauen Zustande enthalten. Dies beobachtete auch Robiquet.

Wenn es indessen wahr ist, dass der Indigo sich im blauen Zustande im Polygonum befindet, wie soll man dann erklären, dass man frischen Blättern durch blosses Maceriren in Wasser gleichfalss allen Indigo entziehen kann, da doch bei einer im verschlossenen Gefäss mit einem nicht lufthaltigen Wasser vorgenommenen Maceration nur eine dunkelgelbe Färbung eintritt und ohne Zutritt der Luft durch die chemischen Agentien durchaus keine Färbung und kein Niederschlag erfolgt? Man muss aber wohl merken, dass nicht freier Indigo es ist, den man auflöst, sondern die natürliche Verbindung

des Indigblaues und des Harzes. Diese Verbindung löst sich in Wasser auf, wobei sie unter dem Einflusse der in dem Polygonum existirenden organischen Substanzen eine Desoxydation erleidet. Diese natürliche Verbindung, welche gewissermassen in Folge dieser Desoxydation inniger wird, erfordert, um die Trennung ihrer Bestandtheile zu bewirken, das Einwirken kräftiger Agentien und besonders der Säuren und Alkalien. Ferner muss die Wirkung der Luft dieser trennenden Kraft zu Hülfe kommen, um die Abscheidung des Farbestoffes völlig zu bewirken, und diese Fällung erfordert, um vollständig zu sein, viel Zeit. Dagegen erfolgt sie mit Aether augenblicklich, weil in diesem Falle der Farbestoff nichts aus der atmosphärischen Luft zu schöpfen braucht, aber auch, weil er in Auflösung damit nur das rothe Harz entzieht, während er in den wässrigen Macerationen von vielen anderen Substanzen begleitet ist.

Es scheint selbst, dass jene natürliche Verbindung des Indigblaues und Harzes ursprünglich farblos ist. Vilmorin, der Sohn, liess Polygonum an einem dunklen Orte wachsen. Da die von dem Stengel abgetrennten und dem Lichte ausgesetzten Stengel beim Trocknen blau wurden, so schloss Vilmorin daraus, dass der Indigo in den erbleichten Blättern enthalten sei, aber sich im weissen Zustande darin befinde. Man behandelte die erbleichten Blätter mit Aether. Die Flüssigkeit war beim Ausschlusse der Luft farblos, es zeigte sich keine Färbung, selbst unter dem Einflusse chemischer Agentien, welche den Indigo daraus abscheiden können. Wurde aber der Luft der Zutritt gestattet, so gaben dieselben Agentien die Anwesenheit des Indigblaues durch die Entwickelung der blauen Farbe in der ätherischen Auflösung zu erkennen.

Ganz überraschend und dem Polygonum eigenthümlich ist es, dass durch das blosse Trocknen der Farbestoff dergestalt maskirt wird, dass die bei anderen indigohaltigen Pflanzen angewandten Verfahrungsarten zum Ausziehen bei dieser Pflanze unzureichend sind. Daher ziehen Wasser, Alkohol und selbst Aether keinen Theil Indigblau aus. Bei welcher Temperatur man auch diese verschiedenen Vehikel anwendet, auch die Gährung ist ohne Wirkung. Man kann sogar seine Zuflucht zu den stärkeren Agentien nehmen, ohne dass der Farbestoff sich mehr demaskirt. Daher entzieht die Schwefelsäure, welche eine so grosse Verwandtschaft zum Indigo besitzt, den getrockneten, gepulverten und von jeder löslichen Substanz durch wässrige und alkalische Decocte befreiten Blättern des Polygonum keinen Theil davon. Jedoch besteht der Farbestoff, welchen man für zerstört halten könnte, selbst nach der kräftigen Reaction der Schwefelsäure, immer noch darin. Davon kann man sich durch die Küpe überzeugen, d. h. indem man das auf diese Weise ausgezogene Pulver mit einem gehörig durch Wasser verdünnten Gemenge von schwefels.

Eisenoxydul und Kalk bei einer Temperatur von 30—40° macerirt. Nach einem gehörig langen Maceriren bedeckt sich die Oberfläche mit blauen Blumen, und beim Umrühren nimmt der sich bildende Schaum eine blaue Farbe an. Wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt, so scheidet sich Indigo, mit kohlensaurem Kalke gemengt, ab, welchen letztern man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure entfernen kann.

Diese Resultate beweisen ganz bestimmt, dass der Farbestoff beim blossen Trocknen der Blätter eine so innige Verbindung eingegangen ist, dass er verschiedenen Agentien einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegen setzt. Aber ausserdem bieten sie einen neuen Beweis von der Präexistenz des Farbestoffes als Indigblau dar, weil das einzige Mittel, ihn den Auflösungsmitteln zugänglich zu machen, darin besteht, desoxydirende Körper anzuwenden. Man muss annehmen, dass der Farbestoff sich beim Trocknen mit der Pflanzenfaser verbindet und sie auf dieselbe Weise färbt, als wenn man ein Zeug in die Küpe taucht. Robiquet zeigte, dass der Saft der frischen Pflanze nach dem Auspressen und Filtriren nicht merklich Farbestoff enthält, dass aber, wenn man das auf dem Filter sich absetzende grüne Satzmehl mit Alkohol behandelt, welcher das Chlorophyll auflöst, man einen blauen Rückstand erhält, welcher das Indigblau eben so schwer abgiebt, wie ein Stück durch Indigo gefärbtes Zeug.

C. Ausziehung des Indigs. Die angegebenen Verfahrungsarten lassen sich auf drei zurückführen:

1) Das Verfahren der Colonien, welches Bérard sorgfältig beschrieben hat. Bei diesem werden die Blätter bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser eingetaucht und mit dem Abgiessen der Flüssigkeit wartet man, bis die Masse in Gährung überzugehen anfängt. Alsdann erscheint eine blaue Blume und Gasblasen zerbersten auf der Oberfläche. Schlagen und Zusetzen von Kalkwasser fällen den in der Flüssigkeit enthaltenen Indigo. 2) Das Verfahren von Baudrimont, welches darin besteht, dass man siedendes Wasser auf die Blätter des Polygonum giesst und nach 24stündigem Ausziehen den Indigo mit Schwefelsäure fällt. 3) Das Verfahren von Vilmorin, dem Sohne. Dieser schlug vor, das Polygonum durch die Küpe zu behandeln, d. h. durch schwefelsaures Eisenoxydul und Kalk. Wenn die trocknen Blätter durch Wasser ausgezogen und gepulvert sind, so wird nachher der Indigo leicht durch Schlagen aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Der durch Vilmorin's Verfahren erhaltene Indigo ist von ausgezeichneter Schönheit und übertrifft alle anderen käuflichen Indigosorten. Es ist aber langwierig und kostspielig, und kann im Grossen vortheilhaft nicht angewendet werden.

Die nach den ersten beiden Verfahrungsarten erhaltenen Indigosorten haben den Fehler, dass sie ausserordentlich hart sind, welche Eigenschaft

vom Pektin herrührt, das sie in desto grösserer Menge enthalten, je höher die angewandte Temperatur war und je länger die Macerationen fortgesetzt wurden.

Das Verfahren der Gährung bietet noch andere Nachtheile dar. Es ist bekannt, dass in Indien die erfahrensten Arbeiter niemals den Punkt genau wissen, bei dem die Reaction aufhören muss, um allen Indigo zu erhalten.

Die Anwendung des siedenden Wassers verursacht bei dem Verfahren BAUDRIMONT's einen beträchtlichen Verlust an Indigo. Wenn man Blätter des Polygonum in Wasser stufenweise von der gewöhnlichen Temperatur bis zu 60° C. macerirt und diese nachher bis auf 100° erhöht, so erhält man nach zwei Stunden eine allen Indigo enthaltende Flüssigkeit, und die aus der Flüssigkeit entfernten Blätter sind ganz farblos. Ganz verschieden ist das Resultat, wenn man Blätter in Wasser von 80°, 90° oder 100° taucht. Ist die Menge des Wassers gross genug, so dass es durch die Blätter keine grosse Veränderung der Temperatur erleidet, so löst die Flüssigkeit auch nicht Spuren von Indigo auf; er bleibt in den Blättern, denn diese sind, wenn sie nach einer solchen Behandlung getrocknet werden, von schwarzblauer Farbe und treten bei der Behandlung nach VILMORIN's Verfahren ihren Indigo ab. Ist aber die Masse der Blätter ziemlich beträchtlich, so dass die Temperatur des Wassers dadurch erniedrigt wird, so enthält die Flüssigkeit nach der Behandlung mehr oder weniger Farbestoff, und die getrockneten Blätter zeigen ein Gemenge von blauen und gelblichen Blättern. Man darf daher die Blätter keiner Temperatur über 70° unterwerfen, und wenn man im Anfange eine höhere Temperatur anwendet, so geschieht dies immer auf Kosten einer Menge Farbestoff, welcher in den Blättern fixirt zurückbleibt, und diese Menge steht mit der Masse von Flüssigkeit im Verhältnisse, welche die Blätter durchdringt, ehe sie eine Wärme von 70° angenommen hat. Wenn man aber die Temperatur allmählig steigert, so kann man ohne Nachtheil bis 100° erhitzen. Alsdann löst sich der ganze Farbestoff auf, und hat er sich einmal aufgelöst, so kann man ihn durch die angegebenen Mittel fällen.

Obwohl das Indigblau, sobald es sich aufgelöst hat, in Auflösung bleibt, so ist es doch von Wichtigkeit, die Temperatur nicht über 80° C. zu steigern und die Macerationen nicht über zwei Stunden fortzusetzen; denn alsdann äussert sich die auflösende Kraft auf die anderen löslichen Stoffe der Pflanze dergestalt, dass die stärkeren Flüssigkeiten einen nicht so guten Indigo, und noch dazu mit grösserer Schwierigkeit, niederfallen lassen.

Der Verf. empfiehlt nun folgendes Verfahren:

In einen Kessel mit doppeltem Boden bringt man 50 Litres filtrirtes Wasser und steigert seine Temperatur bis 60°. Alsdann werden 5 Kilogr. frischer Blätter des Polygonum zugesetzt, welche durch eine Weidenflechte

unter dem Wasser erhalten werden. Man deckt darauf den Kessel zu und setzt das Erhitzen bis auf 80° fort. Darauf wird das Feuer entfernt, damit die Temperatur nicht mehr steige, und nach Verlauf von zwei Stunden, von dem Zeitpunkte an gerechnet, wo die Blätter in den Kessel gebracht wurden, giesst man die Flüssigkeit ab, welche eine grünlich-gelbe Farbe hatte, die beim Zutritt der Luft in ein prächtiges Blau überging. Alsdann werden in die abgelassene Flüssigkeit auf das Pfund der angewandten Blätter 4 Gr. zu Pulver zerfallener gelöschter Kalk gebracht und die Flüssigkeit umgerührt. Bei Behandlung von 10 Kilogr. Blätter ist nach einigen Stunden Umrühren die Fällung vollständig erfolgt. Man lässt den Niederschlag sich völlig absetzen und giesst die über demselben stehende röthliche Flüssigkeit ab. Der Niederschlag besteht nicht aus reinem Indigblau; er enthält auch pektischsauren Kalk, rothes Harz und grössere oder geringere Mengen von anderen Stoffen des Polygonum. Er enthält aber wenig pektischsauren Kalk, denn die Behandlung mit Wasser, welche lange genug fortgesetzt wurde, um den ganzen Farbestoff aufzulösen, dauert doch nicht lange genug, um vieles Pektin auflösen zu können. Dieser als Teig erhaltene Indigo wird mit durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gewaschen, welches den Kalk auflöst. Den Säureüberschuss entfernt man durch zweimaliges Waschen mit W., und man erhält bei einem schnellen und leichten Trocknen den Indigo.

Bei einer gehörig geleiteten Operation, wenn man die Flüssigkeit vermittels eines unten angebrachten Hahnes ablässt und nachher die Blätter etwas zusammenpresst, indem man auf die Flechten drückt, ist die Abscheidung des Indigo's sogleich vollständig und die Blätter treten an das von Neuem darauf gegossene Wasser nichts mehr ab. Werden sie alsdann getrocknet, so behalten sie ein gelbliches Weiss.

Die Ausbeute an rohem, 13—16 p. c. Asche enthaltenden Indig fand der Verf. an zu Paris gebauten frischen Blättern vor der Blüthe = 0,32 p. c., während der Blüthe 0,28 p. c., von der zweiten Lese 0,15 p. c. Blätter aus andern Gegenden gaben 4 — 5 p. c. *(Journ. de Pharm.* **1840.** *Mai. p.* **290—344.)** (Schluss folgt im nächsten Stücke.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des *Hydrarg. oxydul. purum*, nach Duflos. Man vermischt 1 Th. Aetzkaliflüssigkeit mit 16 Th. alkoholisirtem Weingeist, lässt absetzen, giesst dann $\frac{11}{12}$ in ein passendes Präcipitirglas klar ab, trägt unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe salpetersaure Quecksilberoxydullösung bis zum schwachen Vorwalten der Säure ein, und giesst endlich das zurückbehaltene letzte Zwölftel von der alkalischen Lösg. zu. Man lässt absetzen, sammelt den N. in einem Filter, süsst ihn nach Abfluss des Weingeistes mit dest. W. gut aus und trocknet ihn zwischen Fliesspapier in gelinder

Wärme. Das trockne Pulver ist schwarz, besitzt aber einen kleinen Stich ins Grünlichbraune, ist in conc. Essig vollkommen löslich und giebt an verdünnte reine Salzs. nichts ab. *(Arch. d. Ph. XXIII. S. 307 — 308.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind $1\frac{1}{2}$ gGr. Preuss.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu erhalten.

Erklärung.

In der Anzeige der Schrift: *der Chemismus in der thierischen Organisation; von Hünefeld*, sagt die Verlagshandlung: „Zur Empfehlung der Schrift genügt die Bemerkung, dass sie von der Academie der Wissenschaften zu Göttingen mit dem ersten Preise gekrönt worden ist." — Wir halten es für unsere Pflicht daran zu erinnern, dass diese Preisfrage nicht von der hiesigen Societät der Wissenschaften, sondern von Seiten einer Privat-Stiftung aufgegeben war. Auch finden wir uns veranlasst, in Bezug auf die Motivirung unsers Urtheils bei der Zuerkennung des Preises, hier noch einmal auf das 93. Stück 1839 der Göttingischen gelehrten Anzeigen zu verweisen.

Bartling. Berthold. Wöhler.

Göttingen, den 13. Nov. 1840.

Berichtigung: Der kürzlich mitgetheilte Apparat zu Darstellung fester Kohlensäure rührt nicht von Hare, *wie aus Versehen angegeben, sondern von* John Johnston *Ser, was wir zu bemerken bitten.*

Die Red.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. Decbr. 1840. **№. 52.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

Analysen der Blätter von *Polygonum tinctorium* und Indiggehalt derselben, von O. Hervy und von Girardin und Preisser.

(Schluss.)

II. Abhandlung von Girardin und Preisser. Diese zeichnet sich durch genaue quantitative Analysen der Blätter und des Indigs selbst, so wie dadurch von der vorigen aus, dass der Verf. annimmt, das Indigblau sei im weissen, löslichen Zustande in den frischen Blättern vorhanden. Im Uebrigen bestätigt sie viele, besonders praktische Resultate der vorigen, ist aber an wirklich praktischen Versuchen weit reicher. Die Ausziehungsmethode der Verf. ist sehr beachtenswerth.

Ausziehung des Indigs. Das Verfahren der Colonien ist sehr langwierig und mühsam auszuführen wegen des Schlagens. Es gab einen mit grünem Farbestoff sehr beladenen Indigo, welcher folglich ein grünlichbraunes Aussehen hatte.

Baudrimont's Verfahren besteht darin, dass man die Blätter mit siedendem Wasser bedeckt, sie 12 Stunden darin stehen lässt, die Flüssigkeit ablässt und zwei andere Aufgüsse nach einander macht, deren Flüssigkeiten zu dem Produkte des ersten Aufgusses gegossen werden; dass man alsdann in die Flüssigkeiten fast ein Hundertheil von dem Gewicht der Blätter Schwefelsäure bringt, das Ganze 10 Minuten lang rührt und in einem Gefäss mit weiter Oberfläche ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit, welche sogleich auf ihrer Oberfläche ein sehr starkes blaues Häutchen zeigt, hat sich nach 24 Stunden völlig geklärt. Sie wird abgegossen und der Indigo wird auf

einem Filter gesammelt. Er wird hernach bei 30° getrocknet. Dieses Verfahren ist weit schneller und in jeder Hinsicht bequemer als das der Colonien. Der dadurch erhaltene Indigo enthält noch viel grüne Substanz, im Ganzen ist er aber nicht so unrein und an Aussehen ist er dem vorzuziehen, welcher durch Schlagen und besonders durch Kalkwasser ausgezogen wird, wenn man ihn, nachdem er in feuchtem Zustande auf einem Filter gesammelt worden ist, mehrere Male; wie wir es gethan haben, mit etwas alkalisirtem siedenden Wasser wäscht.

Die Verf. haben sich überzeugt, dass zwei Aufgüsse in Wasser von 30° hinreichen. Der dritte Aufguss entzieht den Blättern nichts mehr, denn behandelt man ihn besonders mit Schwefelsäure, so giebt er keine Spur von Indigo. Die beste Menge der anzuwendenden Säure ist $\frac{3}{4}$ p. c. von dem Gewicht der Blätter. Eine stärkere Menge Säure vermindert den Ertrag an Indigo.

Der durch Schwefelsäure ausgezogene Indigo besitzt im feuchten Zustande eine schöne blaue Farbe, beim Trocknen wird er braun, schwer und compact. Chlorwasserstoffsäure giebt ein weit vorzüglicheres Produkt, sowohl hinsichtlich der Farbe als der Leichtigkeit. Wenn man nach dem Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure zu den Flüssigkeiten letztere sogleich durch dünne Leinwand gehen lässt, bleibt auf derselben eine mit grüner Substanz gemengte, sehr reichliche eiweissartige Substanz zurück, und die filtrirte Flüssigkeit, wenn sie nachher 10 Minuten geschüttelt oder selbst nur ruhig hingestellt wird, giebt einen Indigo von schöner blauer Farbe, welcher beim freiwilligen Trocknen eine sehr schöne Farbe behält, beim Reiben das kupferartige Aussehen annimmt und eine Leichtigkeit besitzt, welche sich mit der der geschätztesten bengalischen Sorten vergleichen lässt. Dieser Indigo braucht nicht gereinigt zu werden und kann sogleich in den Handel kommen.

Wenn man die Infusionen 12 Stunden und länger fortsetzt, so verliert man einen Theil des in den Blättern enthaltenen Indigo's. Der Indigo ist in den grünen Blättern des Polygonum im farblosen Zustande enthalten. Das auf diese Blätter gegossene warme Wasser scheidet ihn allmählig von den anderen ihn begleitenden Stoffen ab und löst ihn fast ganz auf. In weniger als 2 Stunden ist diese Wirkung erfolgt. Dauert das Zusammensein des Wassers und der Blätter länger, so absorbirt der aufgelöste farblose Indigo Sauerstoff aus der Luft, geht allmählig in den Zustand von blauem unlöslichen Indigo über und fällt dann auf den holzigen Theil der Blätter nieder, wo er sich sehr fest anhängt. Dies erhellt daraus, dass die Blätter nach dem zweiten Aufgusse blau gefärbt sind und dass die folgenden Aufgüsse ihnen diese Farbe nicht entziehen können. Das Waschen dagegen trägt vielmehr nur dazu bei, den Farbestoff auf dem Pflanzengewebe zu fixiren. Es

findet daher ein ziemlich beträchtlicher Verlust an blauem Farbestoff bei dem Verfahren durch 12stündiges Aufgiessen, wie es Baudrimont empfahl, statt.

Um diesem grossen Nachtheile abzuhelfen, darf man auf das Bereiten der Aufgüsse nur 2 Stunden verwenden, oder man muss die Blätter lange genug im Wasser lassen, damit, wie bei dem Verfahren der Colonien, die Gährung eintreten kann. Denn alsdann wird der Indigo, welcher im blauen Zustande auf die Blätter oder den Boden der Gefässe niederfiel, desoxydirt, wieder farblos und folglich löslich. Wenn man nach oder während dieser Gährung die Flüssigkeiten ablässt, so entzieht man allen Farbestoff, welchen nachher die Chlorwasserstoffsäure im blauen Zustande fällt.

Die Verf. empfehlen nun folgendes Verfahren: Man bringt die Blätter in ein langes und enges Fass, an dessen unterm Theile sich ein Hahn befindet. Man giesst ungefähr die dreifache Gewichtsmenge von den Blättern Wasser von 30° darauf, bedeckt diese mit einer Weidenflechte, damit sie ganz in der Flüssigkeit eingetaucht bleiben, und überlässt die Operation sich selbst, bis das Wasser eine grünliche Farbe erhalten hat und seine Oberfläche einen schönen irisirenden Schaum zeigt. Darauf wird die Flüssigkeit schnell abgelassen, wobei die Blätter allmählig zusammengepresst werden, und sogleich ein bis anderthalb Hunderttheile Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Man lässt nach Verlauf von 2 Minuten die Flüssigkeit durch nicht sehr dichte Leinwand gehen, um die beiden Substanzen, die grüne und die eiweissstoffartige, welche in grünlichen Flocken mitten in der angesäuerten Flüssigkeit schwimmen, abzuscheiden. Man rührt die filtrirte Flüssigkeit ungefähr 10 — 15 Minuten zu verschiedenen Malen um, um den aufgelösten Indigo zu oxydiren und ihn endlich 24 Stunden lang der Ruhe zu überlassen. Der Indigo, welchen man auf dem Boden der Gefässe findet, wird auf ein Filter gebracht, mit siedendem, etwas alkalisirtem Wasser gewaschen und endlich bei 40 — 50° getrocknet. Er besitzt eine sehr schöne Farbe, ist ausserordentlich leicht und kann sogleich in den Handel kommen.

Der Ertrag ändert sich beträchtlich je nach der Natur des Bodens, auf dem das Polygonum angebaut wurde.

Zum Beispiel:

auf humusreichen Wiesen war der Ertrag	1,65
„ sehr gedüngtem Sandboden	1,12
„ gutem Gartenlande	0,79
„ nicht gedüngtem Sandboden	0,67
„ schwerem Thonboden	0,66

Man sieht, dass das Polygonum in dieser Beziehung sich wie die Indigopflanzen Indiens verhält, denn diese lieben besonders die Ufer der Flüsse und das angeschwemmte oder oft überschwemmte Land.

Die Blätter des Polygonum sind nicht in allen Zeitpunkten der Vegetation gleich reich an Indigo. Die Menge dieses Stoffes nimmt bis kurz vor der Blüthe immerfort zu. Nach diesem Zeitpunkte nimmt sie auf eine sehr auffallende Weise ab, und wenn die Körner reif sind, so geben die Blätter nur noch Chlorophyll oder grüne Substanz.

In jedem Zeitpunkte der Vegetation gaben die von den Blättern abgesonderten Stengel keine Spur von Indigo.

Die Art, wie der Indigo aus den Blättern des Polygonum ausgezogen wird, ist nicht gleichgültig. Man erhielt im Mittel:

bei dem Verfahren der Colonien	1,529 p. c.
bei dem Verfahren von Baudrimont	0,889
bei dem neuen Verfahren	0,508

Aber die chemische Analyse und Färbeversuche haben gezeigt, dass diese Indigosorten durchaus nicht denselben Grad von Reinheit besitzen, und dass von diesem Gesichtspunkte aus sie in umgekehrter Ordnung classificirt werden müssen, so dass in der That das Verfahren mit Chlorwasserstoffsäure, obwohl es weniger Indigo als die beiden anderen giebt, doch das vortheilhafteste ist.

Es ist nicht gleichgültig, ob man ganze oder zerstossene Blätter zu den Aufgüssen anwendet, welche daraus den Farbestoff ausziehen sollen; denn wenn sie zerstossen oder zerrieben sind, so geben sie merklich weniger Indigo, als wenn sie wohlbehalten und ganz sind.

Ueber das Färben mit den Blättern des Polygonum.

Da das Färben der Zeuge mit dem Indigo des Polygonum nichts Besonderes darbietet und dieser Indigo sich in den Küpen auf dieselbe Weise wie der indische Indigo verhält, so erwähnen die Verf. nur die verschiedenen Versuche, welche sie angestellt haben, um zu erfahren, ob die trocknen Blätter des Polygonum direct beim Färben dienen können.

Die sorgfältig in einem Trockenofen getrockneten Blätter geben keinen Indigo mehr, wenn man sie den verschiedenen, bei den frischen Blättern angewandten Verfahrungsarten des Ausziehens unterwirft. Dies kommt daher, dass beim Trocknen das farblose Indigblau der frischen Blätter sich in unlöslichen blauen Indigo umgewandelt hat, welcher mit dem Pflanzengewebe innig verbunden bleibt, wie ein unlöslicher Lack.

Die Verf. fanden, dass die trocknen Blätter des Polygonum, wenn sie mit Kalk, Kleien und Krapp in die warme Küpe gebracht, d. h. wie die Waidblätter behandelt werden, zwar blaue helle Farben geben, die aber nicht zu verachten sind, und dass sie in dieser Beziehung die Waidblätter übertreffen, welche beim Färben der Wolle in den sogenannten Waidküpen noch gebraucht werden.

Die Küpen wurden mit den Blättern des Polygonum auf folgende Weise angesetzt: In ein cylindrisches Gefäss von Eisenblech von 20 Litres Inhalt brachte man 15 Kilogr. Wasser, 500 Gran trockne Blätter des Polygonum, 40 Gr. elsasser Krapp, 28 Gr. gebrannten Kalk und 20 Gr. Kleien. Das Wasser war vor dem Zusetzen der Substanzen zum Sieden gebracht worden. Die Küpe wurde mehrere Male aufgerührt und nachher mit grober Leinwand bedeckt, welche durch ein Bret festgehalten wurde. Vermittels einiger unter das Blechgefäss gebrachten rothglühenden Kohlen wurde eine gelinde Temp. erhalten. Den folgenden Tag wurde die Küpe von Neuem umgerührt und erhitzt. Erst zwei Tage nach ihrer Bereitung konnte man damit färben. Ehe die Zeuge oder Garne eingetaucht wurden, brachte man sie auf die Temperatur von 35 — 55°. Kalt gab diese Küpe nur sehr schwache Farben, und wenn sie bis zum Sieden oder nahe daran erhitzt wurde, trat sie gleichfalls weniger Farbestoff ab, als innerhalb der angegebenen Temperaturbestimmungen.

Diese so mit 500 Gr. trockner Blätter angesetzte Küpe konnte kaum 2 Gr. Indigo enthalten, und doch erhielt man mit ihr, sogar nach 3 — 4 Minuten, ziemlich hübsche Nüancen von Hellblau. Diese Nüancen wurden dunkler, wenn die Zeuge länger in der Küpe gelassen wurden. Nach mehrmaligem Eintauchen, von dem jedes 12 Minuten dauerte, erhielt man ziemlich gesättigte Nüancen. Die Polygonumküpe erfordert beim Ansetzen eine gewisse Sorgfalt. Man muss sie besonders alle Tage erhitzen, oft umrühren und von Zeit zu Zeit eine geringe Menge gebrannten Kalk zusetzen.

Um das Färbevermögen der trocknen Blätter des Polygonum und des Waides vergleichsweise zu bestimmen, setzte man besonders zwei Küpen an mit gleichen Mengen dieser beiden Arten von Blättern, nämlich mit 500 Gr. und mit den anderen Ingredienzen in ähnlichen Verhältnissen, wie die oben angegebenen. Die beiden Küpen wurden auf dieselbe Weise behandelt. Sie wurden jeden Tag umgerührt und fast in gleichem Grade erhitzt. Die Blätter des Polygonum hatten nach drei Tagen eine völlige Gährung erlitten und waren in eine Art Brei verwandelt worden, der sich auf dem Boden der Küpe absetzte. Der Waid, welcher bei weitem mehr Pflanzenfaser enthält, hatte mitten in der Flüssigkeit eine voluminöse Masse gebildet. Das Färben mit diesen Küpen gab sehr verschiedene Resultate. Die Polygonumküpe gab hübsche hellblaue Nüancen, während die Waidküpe nur eine schmutziggelbe Farbe gab.

Vergleichende Analyse des bengalischen Indigo's und des Indigo's von *Polygonum tinctorium.*

1) Der feingepulverte Indigo wurde mit verdünnter Schwefelsäure in eine Porcellanschale gebracht und hierauf ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die

Flüssigkeit des Polygonum, A, nahm eine sehr lebhafte orangerothe Farbe an. Das Sieden musste mit neuer Säure wiederholt werden, um aus dem Indigo alle löslichen Substanzen auszuziehen. Der bengalische Indigo, B, trat an das Wasser nur eine geringe gelbe Farbe ab.

Die Auflösung A enthielt den Indigleim von Berzelius und einen Farbestoff von lebhaft rother Farbe, der in Wasser löslich ist und in dem gewöhnlichen Indigo nicht vorkommt. Um diesen Farbestoff abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit A in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher fast den ganzen rothen Farbestoff entzog. Der Leim wurde mit siedendem Alkohol zusammengebracht und die Auflösung bis zur Trockne abgedampft. Der gelbliche Rückstand besass alle dem Indigleim von Berzelius beigelegten Charaktere. Er war in Wasser löslich und durchaus nicht leimend, er verbrannte mit einer russigen Flamme und seine wässrige Auflösung wurde nach einigen Tagen unter Verbreitung eines stinkenden Geruches faul.

Die Auflösung B wurde in einer Platinschale bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die weingeistige Lösung abgedampft, um den Indigleim trocken zu erhalten.

Das Indigbraun ist in dem Indigo des Polygonum noch reichlicher vorhanden als in dem gewöhnlichen Indigo. Man erhielt es bei der Behandlung des durch angesäuertes Wasser ausgezogenen Indigo's mit Aetzkali. Sobald man etwas Wärme anwendet, bläht sich das Gemenge und wird schwarz. Die Flüssigkeit wird so dick, dass man sie nur mit Schwierigkeit filtriren kann, wofern sie nicht mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt wird. Nach dem Filtriren hat sie eine dunkelbraune Farbe. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure setzt sie sehr reichliche Flocken von dunkelbrauner Farbe ab. Die von dem Indigo des Polygonum herrührenden Flocken waren voluminös und füllten das halbe Glas an, während die vom bengalischen Indigo in geringer Menge in der Flüssigkeit schwammen. Diese Flocken wurden von der geringen Menge beigemengten Indigblaues durch Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen in W. befreit. Die Flüssigkeiten, woraus das Indigbraun durch Schwefelsäure abgeschieden war, enthielten noch ein wenig Indigleim, den man durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Kalk, Filtriren, Abdampfen bis zur Trockne und Wiederauflösen des Rückstandes in Alkohol abscheidet.

Um die Menge des rothen Harzes des Indigo's zu bestimmen, digerirt man den durch angesäuertes Wasser und Aetzkali nach einander ausgezogenen Indigo in Alkohol. In der Kälte färbt sich der Alkohol kaum. In Folge eines halbstündigen Siedens nimmt der Alkohol mit dem Indigo des Polygonum eine so dunkelrothe Farbe an, dass er undurchsichtig wird. Mit bengalischem

Indigo färbt sich der Alkohol weit weniger. Es sind ziemlich zahlreiche Behandlungen mit siedendem Alkohol nöthig, um dem Indigo seinen ganzen rothen Farbestoff zu entziehen. Die weingeistigen Flüssigkeiten setzen beim Erkalten etwas Indigblau ab. Durch Abdampfen bis zur Trockne nach dem Erkalten und Filtriren erhielten wir das rothe Harz in Schuppen von sehr dunkler rother Farbe. Es hält in diesem Zustande etwas Indigbraun zurück.

Der Indigo, dem nach den oben beschriebenen Verfahrungsarten der Indigleim, das Indigbraun und das Indigroth entzogen worden waren, enthält nur noch Indigblau und Salze oder unorganische Substanzen. Da man immer einen beträchtlichen Theil Indigblau verliert, wenn man es ganz rein abzuscheiden sucht, so wurde darauf Verzicht geleistet, die Menge dieses Stoffes direct zu bestimmen, und nur die Asche bestimmt.

Gewöhnlicher guter gefeuerter bengalischer Indigo.	
Wasser	5,7
Indigleim	1,5
Indigbraun	4,6
rothes Harz	7,2
Mineralsubstanzen	19,6
Indigblau	61,4
	100,0

Indigo des *Polygonum tinctorium.*	
Wasser	6,8
Indigleim	1,8
in Wasser löslicher rother Farbestoff	3,4
Indigbraun	8,5
rothes Harz	15,6
Mineralsubstanzen	14,8
Indigblau	49,1
	100,0

Analyse der Blätter des *Polygonum tinctorium.*

Die frischen Blätter wurden in einem Porcellanmörser zerstampft und mit destillirtem Wasser befeuchtet. Die grasgrüne Flüssigkeit röthete das Lackmuspapier. Auf ein Filter gebracht, liess sie eine ziemlich reichliche grünliche Substanz zurück, lief klar durch, war aber noch grün gefärbt.

Diese Flüssigkeit und das Waschwasser wurden einer langsamen Destillation unterworfen. Während dieser gerannen Flocken von Eiweissstoff, welche den grünen Farbestoff mit sich fortrissen. Nach einer Viertelstunde hatte die Flüssigkeit nur noch eine röthlich-gelbe Farbe.

Das Destillat war farblos. Es hatte einen starken aromatischen Geruch, der von einem sehr scharfen ätherischen Oele herrührte, wovon eine geringe Menge über dem Produkte der Destillation stand. Dieses Oel fällte das Gold aus seinen Auflösungen und liess beim Abdampfen auf einem Platinspatel keinen Rückstand. Die Flüssigkeit röthete etwas das Lackmuspapier.

Um die Natur der Säure zu erkennen, welche beim Destill. übergegangen war, wurde die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Kali neutralisirt und in einer Schale bis zur Trockne abgedampft. Der salzige und weisse Rückstand entwickelte beim Befeuchten mit Schwefelsäure einen starken Geruch nach

Essigsäure. Es befand sich keine Spur von Schwefel in der destillirten Flüssigkeit. Es entstand bei Anwendung der meisten Reagentien keine Trübung.

Die Flüssigkeit der Retorte wurde filtrirt, um den geronnenen und durch das Chlorophyll gefärbten Eiweissstoff zu sammeln. Durch wiederholte Behandlungen mit siedendem Alkohol wurde die ganze grüne Substanz abgeschieden.

Die von dem gefärbten Eiweissstoffe abgeschiedene Flüssigkeit hatte eine röthlich-gelbe Farbe. Sie wurde bis zur Trockne in einer Platinschale abgedampft. Der braungelbe Rückstand war sehr löslich in Alkohol, den er roth färbte, und etwas weniger in Aether. Seine wässrige Auflösung wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Es setzte sich ein brauner Lack ab, der gewaschen und nachher in destillirtem Wasser zerrührt wurde, um das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Es blieb ein röthlich-gelber Farbestoff zurück.

Dieser Farbestoff hat folgende ausgezeichnete Charaktere: Er ist sehr löslich in Wasser, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen braunen und mit Eisensalzen einen schwarzbraunen Niederschlag. Säuren machen seine Farbe heller, Alkalien bräunen sie. Er lässt beim Glühen keinen Rückstand. Er giebt übrigens alle den nicht stickstoffhaltigen Substanzen eigenthümliche brenzliche Produkte.

Die Flüssigkeit wurde nach Abscheidung dieses Farbestoffes bis zur Trockne abgedampft und mit Alkohol behandelt. Die weingeistige Flüssigkeit gab einen aus Chlorüren und salpetersaurem Kali bestehenden Salzrückstand. Was durch Alkohol nicht aufgelöst wurde, löste man durch Wasser auf, um die Salze und die gummiartige Substanz zu entziehen. Diese letztere wurde von der Auflösung durch eine hinreichende Menge verdünnten Alkohols abgeschieden.

Die in den in Wasser löslichen Salzen enthaltene Menge von Chlor und Schwefelsäure wurde durch Fällen der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum bestimmt. Die Mengen der Basen wurden durch die Analyse der Aschen bestimmt.

Der Saft der Blätter enthält auch Aepfelsäure, wahrscheinlich als äpfelsaures Kali. Er wurde durch Sieden von seinem Eiweissstoffe und seinem Chlorophyll befreit und durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt. Es bildete sich ein ziemlich reichlicher, braun gefärbter Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde nach dem Waschen und Einrühren in Wasser einem Strome von Schwefelwasserstoff unterworfen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und nachher bis zur Trockne abgedampft. Der sehr saure und noch etwas mit Farbe-

stoff verunreinigte Rückstand wollte nicht krystallisiren. Er wurde durch Barytwasser und nicht durch Kalkwasser gefällt. Er gab einen weisslichen blättrigen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Bleioxyd.

Die trocknen Blätter wurden gepulvert, darauf der Wirkung des Aethers in einem kleinen Verdrängungsapparate unterworfen, und gaben eine braune Tinctur von sehr adstringirendem Geschmacke, welche beim freiwilligen Verdunsten eine Substanz zurückliess, die alle Charaktere der Gerbsäure hatte.

Der Saft der frischen Blätter lässt auf dem Filter eine ziemlich reichliche grüne Substanz zurück. Diese Substanz wurde völlig durch Alkohol ausgezogen, und die sehr gefärbten Tincturen, welche wir erhielten, wurden zu denen gegossen, welche vom Waschen des grün gefärbten Eiweissstoffes herrührten. Selbst das Filter wurde dem Kochen mit Alkohol unterworfen, um alles Chlorophyll zu sammeln. Alle siedenden weingeistigen Flüssigkeiten wurden abgegossen und zusammengegossen, und setzten beim Erkalten durch etwas Chlorophyll gefärbtes Wachs ab. Dieses Wachs wurde durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt. Die schön grünen weingeistigen Flüssigkeiten, welche das Chlorophyll enthielten, wurden bis zur Trockne abgedampft.

Die mit siedendem Alkohol erschöpfte Substanz bestand nur noch aus Resten von Pflanzenfaser, welche durch den Indigo der Blätter blau gefärbt waren. Beim Glühen der Pflanzenfaser erhielt man einen aus Kieselerde und kohlensaurem Kalk bestehenden Rückstand.

Die Unmöglichkeit, den Indigo von der Pflanzenfaser, mit der er innig verbunden ist, völlig abzuscheiden, veranlasste auch hier, die Absicht aufzugeben, den Indigo direct zu bestimmen.

Die Resultate der Analyse sind:

Wasser	66,66
Pflanzenfaser	7,40
Indigo (mit Inbegriff des Indigleims, des Indigbrauns und des Indigroths)	1,00
in Wasser löslicher röthlich-gelber Farbestoff } in Alkohol und Aether löslicher rother Farbestoff }	5,40
Chlorophyll	6,10
Wachs	2,32
Eiweissstoff	1,20
Gummi	0,90
Gerbestoff	0,40
salpetersaures Kali	0,64
essigsaures Kali	2,94
Latus	94,96

Transport	94,96
Chlorkalium	0,60
Chlorcalcium	0,71
schwefelsaures Kali	0,81
phosphorsaures Kali	0,42
Kieselerde	1,54
aromatischer Stoff oder scharfes ätherisches Oel freie Essigsäure äpfelsaures Kali Chlormagnesium kohlensaurer Kalk	0,96
	100,00

Dass der Indig in den Blättern als farbloses lösliches Indigblau enthalten ist, geht aus folgenden Versuchen hervor: Wenn man ganz gesunde, gehörig entwickelte und vor der Blüthe gesammelte frische Blätter 1—2 Stunden lang mit Wasser von 30° digeriren lässt, so erhält man eine etwas gelbbraun gefärbte, völlig durchsichtige Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit zeigt nach dem Abgiessen von den Blättern und dem Filtriren durch dichte Leinwand keine flockige Substanz in Suspension. Wenn man sie alsdann beim Zutritte der Luft mit oder ohne Zusatz von Kalk oder einer Säure rührt, so setzt sie allmählig Flocken von blauem Indigo ab, dessen Menge zunimmt, je nachdem der Zutritt der Luft vollkommen ist.

Wenn die Blätter des Polygonum beim Zutritte der Luft getrocknet werden, nehmen sie allmählig eine bläuliche Farbe an und zeigen endlich zahlreiche Flocken von einem stärkern Blau. Diese Wirkung erfolgt weit schneller, wenn das Gewebe der Blätter zerrissen ist. In diesem Zustande der Färbung treten sie keine Spur von Indigblau an das Wasser mehr ab.

Ein dünnes Scheibchen von Zellgewebe, das man vom Rande eines frischen Polygonumblattes abgenommen hatte, brachte man unter ein gutes Mikroskop und beobachtete nach einander mit verschiedenen Linsen. Anfangs fand man jede Zelle völlig durchsichtig, die Wand war blos mit einer dünnen Schicht von Chlorophyll belegt, welches zuweilen (bei den besten und am meisten entwickelten Blättern) einen bläulichen Wiederschein zeigte. Wenn dieses Scheibchen trocken wurde, färbte sich jede Zelle zuerst hellblau, ohne seine Durchsichtigkeit ganz zu verlieren. Es zeigten sich einige Kügelchen von etwas sphärischer Gestalt, die an den Rändern ein wenig schattirt waren. Nachher wurden diese Kügelchen bald völlig undurchsichtig, ehe sie das starke Blau erreicht hatten, welches sie einige Stunden später annahmen, nachdem sie mehrere Male nach einander angefeuchtet und getrocknet worden waren.

Es wurde niemals in der relativen Anordnung dieser Kügelchen im Innern derselben Zelle etwas beobachtet, was auf ein Gesetz deutete.

Nachdem man die frischen Blätter des Polygonum mit siedendem Wasser übergossen und darauf zu diesem Wasser Chlorwasserstoffsäure gesetzt hatte, brachte man einen Tropfen der Flüssigkeit unter das Mikroskop und beobachtete die Erzeugung der blauen Farbe. Man bemerkte, dass die Kügelchen nach ihrer Bildung von einer convergirenden Bewegung ergriffen wurden, woraus eine Art von Aggregation in Gestalt von Kammzähnen um eine Axe entstand. Diese Zähne selbst dienten zuweilen anderen kleineren Zähnen als Axen, und sie nahmen zusammen in diesem Falle die Gestalt einer kleinen Schneeflocke an. Wenn in Folge einer Bewegung die Kügelchen getrennt worden waren, so kehrten sie bei eintretender Ruhe der Flüssigkeit zu den vorigen ähnlichen Gruppirungen zurück. (*Journ. de Pharm.* 1840, *Mai p.* 344 — 366.)

Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Rautenöls, von H. Will.

Das aus der frischen Pflanze destillirte Oel ist hell grünlich gelb, von dem bekannten Geruche, bitterlich scharfem, aromatischem Geschmacke, einem spec. Gew. = 0,837 bei + 18°, nicht sehr dünnflüssig. — Ueber Chlorcalcium entwässert beginnt das rohe Oel bei 218° zu sieden, der Siedpunkt steigt aber allmählig auf 245°. Man erhält einen dickflüssigen braunen Rückstand und ein farbloses Destillat von einem spec. Gew. = 0,831 — 0,838, welches sich unverändert umdestilliren lässt. Das rohe Oel enthält 77,57 C, 12,87 H, 9,56 O; die mittleren, bei 226 — 236° übergegangenen, Antheile des rectificirten Oeles aber bestehen aus:

C	76,60	76,75	28 =	2140,18	76,72
H	12,59	12,65	56 =	349,42	12,52
O	10,81	10,60	3 =	300,00	10,76
	100,00	100,00		2789,60	100,00

Das spec. Gewicht des Dampfes fand man = 7,892; die Rechnung giebt, wenn 1 Atom 4 Vol. entspricht, 7,690.

In conc. Schwefelsäure löst sich das rectificirte Oel mit rothbrauner Farbe und wird durch Wasser unverändert abgeschieden. Die saure Flüss. giebt kein lösliches Barytsalz. — Salzsaures Gas färbt das Oel schwach bräunlich; schon Wasser nimmt diese Farbe wieder weg. — Trocknes Chlorgas wird unter Erhitzung, Salzsäureentwicklung und Verdickung des Oeles absorbirt. — Rauchende Salpetersäure zersetzt das Oel unter Entwicklung salpetriger Säure. (*Ann. der Pharm.* XXXV. *S.* 235 — 237.)

Zusammensetzung des Elemi- und Olibanumöls, nach STENHOUSE.

Elemiöl, durch Destillation des gepulverten Harzes mit Wasser erhalten und über Chlorcalcium entwässert, betrug nicht über $3\frac{1}{2}$ p. c. des Harzes, war durchsichtig, farblos, von angenehmem Geruch, scharfem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,852 bei 24°. Es kochte bei 166°, brannte mit leuchtender, russender Flamme, löste sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, gut in Alkohol und Aether. Auf Kalium wirkte es nicht ein, durch Aetzkali wurde es verharzt, mit Jod erhitzte es sich und bildete eine dicke rothe Masse. Salzsäuregas wurde unter brauner Färbung reichlich absorbirt, Salpetersäure wirkte in der Wärme lebhaft zersetzend. Schwefelsäure bewirkte in der Kälte rothe Färbung, in der Wärme Verkohlung. Das Oel besteht aus:

C	87,93	87,72	5	88,46
H	11,69	11,73	8	11,54
	100,00	100,00		100,00

es ist also dem Terpentinöl u. s. w. isomerisch.

Olibanumöl. Das Olibanum gab durch Destillation mit Wasser 4 p. c. eines farblosen, dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer riechenden, bei 162° kochenden Oeles von 0,866 spec. Gew. bei 24° und sonst gleichem Verhalten, wie das vorige. Dasselbe hatte dieselbe Zusammensetzung, wie nach KANE das äth. Oel der *Mentha viridis*, nämlich:

C	85,07	84,66	85,23	35	= 2675,225	85,61
H	11,26	11,25	11,29	56	= 349,426	11,18
O	3,67	4,09	3,48	1	= 100,000	3,21
	100,00	100,00	100,00		3124,651	100,00

(Ann. der Pharm. XXXV. S. 304 — 306.)

Zusammensetzung des Cascarill- und Kümmelöls, nach VÖLCKEL.

Cascarillöl. Das von MAIER in Osnabrück bei Bereitung des Cascarillextracts gewonnene Oel war dunkelgelb, von reinem und angenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 0,909. Bei 180° fing es an zu kochen, aber der Siedpunkt stieg. Von starker Säure wird es zersetzt, ohne Verbindungen zu bilden. Alkalien wirken nicht darauf. Durch fractionirte Destillation mit Wasser bemerkt man, dass es aus mindestens zwei, jedoch nicht vollständig zu trennenden, Oelen bestehe. — Das zuerst übergehende Oel ist farblos, dünnflüssig, stark lichtbrechend, von einem spec. Gew. =

0,862. Es kocht bei 178° und riecht anders, wie das rohe Oel. Es enthält 86,93 C, 10,49 H, 2,58 O und ist vielleicht im reinen Zustande sauerstofffrei. — Die später übergehenden, dickflüssigen, gelblichen Portionen rochen weniger angenehm, als das rohe Oel. Die letzte bestand aus 82,02 C, 10,27 H, 7,71 O.

Kümmelöl. Das rohe über Chlorcalcium entwässerte Oel war farblos, hatte ein spec. Gew. = 0,938 und kochte bei 205°; wurde von concentr. Säuren zerstört, von Alkalien nicht verändert. Salzsäure wird unter starker Erhitzung absorbirt, aber schon durch Destillation mit Wasser wieder abgeschieden. Durch fractionirte Destillation mit Wasser zerfällt auch dieses Oel in verschiedene, welche alle etwas anders riechen, wie das rohe Oel. Die verschiedenen Portionen bestanden aus:

	bei 192 —	195°	bei 213°	bei 228° kochend
C	86,099	85,204	82,126	78,603
H	11,099	10,517	9,827	9,217
O	2,811	4,279	8,047	12,180
	100,000	100,000	100,000	100,000

(*Ann. der Pharm. XXXV. S.* 306—309.)

Vorläufige Resultate über Untersuchung mehrer ätherischer Oele, von Gerhardt und Cahours.

Das römische Kümmelöl des Handels besteht aus einem bei 165° kochenden Kohlenwasserstoffe und Cumylwasserstoff C_{20} H_{22} O_2 + H_2. Dieser ist farblos, von starkem Geruch, nur in einer Kohlensäure-Atmosphäre ganz unverändert destillirbar. Er geht durch Einwirkung von Sauerstoff und Alkalien, auch durch Destillation mit Schwefelsäure und chromsaures Kali in Cuminsäure C_{20} H_{22} O_2 + O über, deren Hydrat in langen, prismatischen, farblosen, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslichen, säuerlich brennend schmeckenden, unzersetzt destillirbaren Nadeln krystallisirt. Durch Erhitzung mit Barytüberschuss giebt die Cuminsäure das flüssige, farblose, aromatisch riechende, bei 144° kochende, dem Benzin analoge, auch eine Cumenschwefelsäure und eine dem Nitrobenzid analoge Verbindung bildende Cumen C_{18} H_{24}.

Kartoffelfuselöl. Durch Vermittlung von Platinschwarz entsteht nach Cahours aus Kartoffelfuselöl Baldriansäure. Phosphorchlorid giebt damit das bei 102° kochende Amylchlorür C_{10} H_{22} Cl_2. Essigsaures Amyloxyd wird durch Chlor unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt; im Schatten entsteht eine Verbindung C_4 H_6 O_3 + C_{10} H_{18} Cl_4 O_3.

Anisöl: Das feste Oel ist = $C_{20}\,H_{24}\,O_2$, das spec. Gew. des Dampfs = 5,68. Durch Einwirkung von Chlor erhält man die flüssige Verbindung $C_{22}\,H_{20}\,Cl_6\,O_2$; durch Brom eine analoge krystallisirbare. Schwache Salpetersäure giebt mit Anisöl die Säure $C_{16}\,H_{12}\,O_5 + H_2\,O$; conc. Salpetersäure dagegen die Nitroanisinsäure $C_{16}\,H_{18}\,N_2\,O_9$ + aq. — Mit einem Gemenge von Kali und Kalk behandelt giebt das Anisöl eine eigenthümliche Säure. Schwefelsäurehydrat, Zinnchlorid, Antimonchlorür geben damit ein festes Produkt. Ueberschuss rauchender Schwefelsäure löst Anisöl mit rother Farbe auf, Wasser fällt das Oel nur z. Th. wieder aus und die Flüss. enthält dann neben Schwefelsäure eine Säure mit löslichem Barytsalze. — Mit dem festen Anisöl kommen überein die Stearopten des Sternanisöls und Fenchelöls.

Das flüssige Fenchelöl *(huile de fenouil amer)* besteht aus einem festen, dem festen Anisöl isomerischen Antheile und aus einem flüssigen, welcher dem Terpentinöl isomerisch ist und mit Stickstoffoxyd die krystallisirbare Verbindung $C_{15}\,H_{24}\,N_4\,O_4$ eingeht. *(Ann. der Pharm. XXXV. S.* 309 — 313.)

Ueber die Cohäsion einiger Flüssigkeiten, von Kopp.

Der Verf. hing eine dünne Glasglocke von 1 par. Zoll unterer Weite mittels eines Hakens an einem Waagebalken auf, und zwar über einem mit der zu prüfenden Flüssigkeit angefüllten Gefässe. Er füllte dieselbe erst mit der Flüssigkeit, ehe er sie, die Oeffnung nach unten und stets unter dem Spiegel, an den Waagebalken anhing, belastete dann den andern Arm der Waage so weit, dass der untere Rand der Glocke auf dem Spiegel aufruhte. Um nun die Glasglocke loszureissen, war natürlich nöthig ein Gewicht = dem Gewichte der in der Glocke enthaltenen Flüssigkeit + dem Gewichte der etwa aussen noch adhärirenden Flüssigkeit (was sich bei gleichmässigem Verfahren recht gut bestimmen lässt) + dem der Cohäsion einer Kreisfläche von 1 par. " Durchmesser (da die Randdicke vernachlässigt werden konnte) der Flüssigkeit entsprechenden Gewichte. Da nun die ersten beiden Grössen bekannt sind (die zweite ist bei nicht benetzenden Flüssigkeiten = 0, bei andern kann man annehmen, dass etwa gleiche Volumina hängen bleiben, daher nur für Wasser durch Versuche die Gewichtstheile ermittelt zu werden braucht), so lässt sich auf diese Art die Cohäsion der Flüssigkeiten messen. Auf einen Quadratzoll betrug sie bei 16° für Wasser 3,676 Gr., für Weingeist von 0,840 2,365 Gr., für Rapsöl von 0,917 bei 19° 2,816 Gr. (Stahl 66883000 Gr., gegossenes Blei 456500 Gr.) — Ein fester Körper

wird von einer Flüss. dann benetzt, wenn die Adhäsion beider grösser ist, als die Cohäsion der Flüssigkeit. Nun ist aber z. B. nach Harnröhrchenversuchen die Adhäsion des Wassers an Glas = 3,9 Gr. per Quadratzoll, also grösser als die Cohäsion, dagegen für Rapsöl 2,55, für Weingeist 2,06 und doch findet Benetzung statt; dies zeigt, dass man bei den Bestimmungen der Adhäsion nicht die wahre Grösse der Adhäsion findet. — Das Schwimmen von Drähten u. s. w. auf Flüssigkeiten hängt auch von der Cohäsion der Flüssigkeit ab. Ist s das spec. Gewicht der Flüss., c die Cohäsion derselben pro Quadratzoll, l die Länge des Drahts, x sein Halbmesser (beides in Zollen), S sein spec. Gew., so ist (für Wasser) die Kraft, mit der der Draht unterzusinken strebt, $= x^2 \pi l S . 19{,}82$ (das Gewicht eines Cub. Zolls Wasser). Der schwimmende Draht nämlich verdrängt, wenn auch nur halb eingetaucht, doch mehr Wasser, als sein halbes Volum, denn er schwimmt in einem Thale. Der Draht wird schwimmend erhalten durch das Gewicht der verdrängten Flüss. $= x^2 \pi l s . 19{,}82$, und durch die Cohäsion der Flüss. auf der Oberfläche des Drahts $= x \pi l c$. Gr. Der Draht schwimmt also, so lange noch $x^2 \pi l S . 19{,}82 < x^2 \pi l s . 19{,}82 + x \pi l c$; es ist also für den Fall des Gleichgewichts $x = \frac{c}{(S-s)\, 19{,}82}$. Für Stahldraht auf Wasser ist S = 7,8, s = 1, c = 3,676, also ist x = 0,0273 Zoll. Es kann nach dieser Rechnung nur eine Stahlnadel von höchstens etwas über 0,6 Linien Durchmesser auf Wasser schwimmen. PARROTS Beobachtungen ergaben 0,5 Linien. *(Ann. der Pharm. XXXV. S. 230 — 234.)*

Intelligenz-Blatt.

der durch seine Arbeiten rühmlichst bekannte Herr Verfasser mittelst der reichen Erfahrungen, welche derselbe während seiner 21jährigen Thätigkeit als Lehrer und Examinator an den Universitäten zu Jena und Dorpat zu machen Gelegenheit hatte, recht wohl das Wissenswertheste und Wichtigste des in dem Titel bemerkten Lehrzweiges in rechter Begrenzung zu geben weiss.

Es ist bei den einzelnen Gegenständen, zum Vortheile des Lernenden, das Geschichtliche, die Darstellung, die Eigenschaften, die chemische Constitution, die Benutzung und Prüfung scharf gesondert angegeben, und durch die Versinnlichung der verwickelteren chemischen Processe mittelst der Schemata wird auch der Schüler zum Nachdenken angeregt und sein Blick in das höhere Gebiet der Wissenschaft geleitet.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. Decbr. 1840. №. 53.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ettling über spiroylige Säure, salicylige Säure und Salicylimid. — Döbereiners künstliches Ameisenöl, von Stenhouse. — Persoz über Nachweisung des Arsens. — Fette Säure des Palmöls, von Frémy. — Stenhouse über Palmöl und Cacaobutter.

Kl. Mitth. Ameisenäther. — *Liq. mur. oxydati.* — *Hydrarg. oxydul. nigr.*

Ettling über spiroylige Säure, salicylige Säure und Salicylimid.

Die allgemeinen Resultate dieser Arbeit sind bereits im Centralbl. 1839. S. 376 gegeben. Es folgen hier noch mehrere Details und die neueren Entdeckungen des Verf. über die Verbindungen des Salicylimids mit Metallen.

Das Spiräaöl, welches der Verf. von Pagenstecher zu diesen Untersuchungen erhalten hatte, war im Winter 1838 bei — 18 bis 20° R. vollkommen erstarrt, und als die Kälte um einige Grade nachliess, wurde ein Theil wieder flüssig und man liess ihn bei dieser Temperatur von etwa — 12° R. abfliessen. Der feste Rückstand, welcher stellenweise ebene Krystallflächen zeigte, ward später wieder flüssig und es schwammen darin die von Pagenstecher beobachteten Blättchen. Sie wurden abfiltrirt und zwischen Fliesspapier gepresst, wo sie sich dann als äusserst zarte, perlmutterglänzende Blättchen darstellten, welche nun bei jeder Lufttemperatur fest blieben. Ihre Menge war sehr gering, und es konnten deshalb keine Versuche damit angestellt werden.

Das abgeflossene Oel schüttelte man mit Kalilauge von 1,28 spec. Gew. und destillirte die Mischung, wobei man eine kleine Menge des oben erwähnten indifferenten Oels erhielt. Um dasselbe zu reinigen, brachte man es aus dem Wasser in eine kleine, vor der Lampe geblasene Tubulatretorte und rectificirte es bei der gelindesten Wärme, stellte es einige Tage über Schwefelsäure, legte dann ein Stückchen von Staub befreites Chlorcalcium hinein, zog nach zwei Tagen das helle Oel ab und destillirte es nochmals in einem neuen

trocknen Retörtchen. Dieses indifferente Oel ist leichter als Wasser, siedet leichter, besitzt einen starken, dem des sauren Oels entfernt ähnlichen Geruch, schmeckt minder scharf, wird mit Chlorgas nicht fest, giebt mit Eisenoxydsalzen keine rothe Färbung, färbt sich aber mit concentrirter Schwefels. braunroth, während sich das saure Oel blos gelb färbt und davon eine dünne Haut bekommt. Die braunrothe Lösung in Schwefelsäure wird durch Wasserzusatz milchweiss, und es scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen mit (wie es scheint) unveränderten Eigenschaften ab. Längere Zeit an der Luft stehen gelassen färbt es sich zuerst gelb, zuletzt braun, und es setzen sich in den bei der Rectification zuletzt übergegangenen Tropfen einige kleine, harte, spiessige Krystalle ab, welche auf mit Weingeist genetztes Fliesspapier gelegt, um das anhängende Oel aufzusaugen, vollkommen farblos und durchsichtig erschienen. Das Oel scheint hierbei keinen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. In Aether und in Alkohol löste es sich leicht, und die geistige Lösung gab weder mit essigsaurem Bleioxyd für sich, noch bei Zusatz von Ammoniak, eine Trübung. — Eine Analyse gab 88,45 C und 11,79 H, also nahe C_5 H_8.

Zur Darstellung spiroyligs. Salze wurde die Säure aus der Kalilösung, von welcher alles neutrale Oel vollständig abdestillirt worden war, durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, ohne einen Ueberschuss zu geben, was man leicht daran erkennt, dass die Flüssigkeit sogleich milchweiss wird, sobald das Kali mit Schwefelsäure gesättigt ist. — Diese Flüssigkeit wurde nun mit noch einmal so viel Wasser vermischt, destillirt und das mit dem Wasser in klaren, schweren Tropfen übergehende Oel mittels einer Pipette abgezogen und für sich allein nochmals rectificirt. Es kochte bei 182° C.

Neutrales spiroyligsaures Kali. Seine Darstellung gelang am besten, wenn die Säure in ihrem dreifachen Volumen schwachen Weingeists (von etwa 50 p. c.) kalt gelöst und nun Kalilauge zugesetzt wurde, bis die ganze Masse fest wurde. Nach Zusatz von einem weiteren Viertel desselben Alkohols wurde dann gelinde erwärmt, bis alles sich aufgelöst hatte, und dann zum Erkalten hingestellt. Das Salz krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln, von dem Ansehen des chlorsauren Kali's. Sie wurden auf dem Filter einigemal mit wenigen Tropfen kalten und starken Weingeists befeuchtet, endlich zwischen feinem Fliesspapier stark gepresst und von da sogleich unter eine kleine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Im trocknen Zustande verändert sich das Salz nicht, allein in feuchter Luft färbt es sich bald schwarz, indem sich die Säure, wie Piria zeigte, in Melan- und Essigsäure verwandelt. Das Salz enthält 10 p. c. = 2 Atome Krystallwasser. Bei 100° getrocknet enthält es 28,33 p. c. Kali.

Saures spiroyligsaures Kali. — Man erhält dasselbe, wenn man das vorhergehende Salz in Alkohol löst, demselben so lange freie spiroylige Säure zusetzt, bis eine kleine Probe abgekühlt keine blättrige, sondern spiessige Krystalle giebt und langsam erkalten lässt. Das Salz krystallisirt in feinen gelblichweissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, wie Chinin, wird aber durch Abwaschen der Mutterlauge vollkommen weiss. Es ist an der Luft im feuchten Zustande etwas weniger veränderlich, als das vorhergehende Salz. Es enthält 17,0 — 17,2 p. c. Kali.

Saures spiroyligsaures Natron, auf dieselbe Weise dargestellt, bildet feine weisse Nadeln, bleibt an der Luft unverändert, krystallisirt leichter und wird bei dem Trocknen selbst in einer Temperatur von 140° C. nicht gelb. — Darüber hinaus erhitzt setzen sich am Halse des Glasgefässes, worin es erhitzt wird, kleine farblose Oeltröpfchen an. — Es enthält, bei 100° getrocknet, 11,6 = 11,8 — 12,0 p. c. Natron.

Spiroyligsaures Bleioxyd. — Man erhält es durch Vermischen einer geistigen oder wässrigen Lösung der spiroyligen Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd oder Bleizucker mit Zusatz von Ammoniak. Das Salz schlägt sich aus der weingeistigen Lösung nicht sogleich nieder, sondern erst wenn eine gewisse Menge davon in der Flüssigkeit gebildet ist. Erwärmt man dieselbe, so löst es sich leicht auf und fällt beim Erkalten in schweren hochgelben Körnern zu Boden. Das kalt niedergeschlagene sieht anfangs flockig aus, wird aber mit der Zeit auch etwas körnig, und bei Ueberschuss von spiroyliger Säure bilden sich im Niederschlag durchsichtige hochgelbe Krystalle auf ähnliche Weise, wie sich äpfelsaures Bleioxyd in Krystalle verwandelt. Das Salz ist wasserfrei und enthält 66,8 — 67,6 p. c. Bleioxyd.

Spiroyligsaures Kupferoxyd. — Die Darstellung desselben gelang am besten, wenn man spiroylige Säure in ihrem 50 — 60fachen Volum Weingeist löste und mit einer wässrigen Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd kalt vermischte. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich schön smaragdgrün, und nach einigen Minuten entstehen darin eine Menge funkelnder Krystalle, während sich die Flüssigkeit etwas entfärbt. Sättigt man einen Theil der freigewordenen Essigsäure durch ein fixes Alkali, so erhält man eine neue Quantität der Krystalle. — Sie wurden mit Weingeist abgewaschen, bis derselbe ganz ungefärbt abfloss, und dann an der Luft getrocknet. Die Krystalle sind $\frac{1}{2}$ — 1 Millimeter lang und sehen im trocknen Zustande bräunlich grün aus. Im Wasser sind sie, wie im Weingeist, schwer löslich. — Das trockne Salz enthält 25,0 — 25,5 Kupferoxyd, 36,2 C und 3,35 H. Es verliert bei 125° nur 3 p. c. wahrscheinlich hygroskopisches Wasser.

Alle Bemühungen, ein Silbersalz darzustellen, waren fruchtlos, da das Silberoxyd, wenn man spiroyligsaure Salze mit Silbersalzen in Wasser oder Weingeist zusammenbringt, sehr schnell reducirt wird. Mischt man z. B. das Kalisalz oder freie Säure mit etwas Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt ist, ein gelber Niederschlag, welcher aber schnell grün und endlich schwarz wird. Ist die Lösg. sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag, aber nach 24 Stunden ist das Glas versilbert. Dies geschieht sogleich, wenn man die Lösung erwärmt.

Aus diesen Resultaten geht vollständig hervor, dass die spiroylige und salicylige Säure in ihren Salzen der Benzoësäure isomerisch sind, in freiem Zustande aber dem Benzoësäurehydrat, wie sich auch aus Piria's Analysen ergiebt. Der Verf. fand die freie spiroylige Säure =

C	68,15	69,48	68,97	14 =	1070,16	69,26
H	4,98	5,00	5,06	12 =	74,88	4,84
O	26,87	25,52	25,97	4 =	400,00	25,90
	100,00	100,00	100,00		1545,04	100,00

Hinsichtlich der Darstellung der salicyligen Säure aus Salicin ist der Verf. mit Piria im Widerspruch. Derselbe giebt an, dass mehr Schwefelsäure, als zur Zersetzung des sauren chromsauren Kali's nöthig sei, die Bildung des Oels verhindere, indem sich Saliretin bilde und daraus keine salicylige Säure erhalten werde. — Letzteres gelang zwar ebenfalls nicht, indem man aus Saliretin, chromsaurem Kali und Schwefelsäure durch Destillation keine Spur Oel bekam; dagegen fand man aber, dass ein Ueberschuss an Schwefelsäure unbedingt nöthig ist, um die grösstmögliche Ausbeute an Oel zu erhalten, welche bei oft und mit Quantitäten von ¼ Pfund Salicin wiederholten Darstellungen stets ¼ des angewendeten Salicins betrug.

Aus allen Darstellungsversuchen, welche im Ganzen mit etwa 4 Pfund Salicin angestellt wurden, stellte sich das folgende Verhältniss als das vortheilhafteste heraus: 3 Theile Salicin, 3 Theile saures chromsaures Kali, 4½ Theile Schwefelsäurehydrat, 36 Theile Wasser. Das Salz wird mit dem Salicin im gepulverten Zustande genau gemischt, in der Retorte mit ⅔ des Wassers übergossen und durcheinander geschüttelt, worauf man die Schwefelsäure, mit dem andern ⅓ Wasser verdünnt, auf einmal zufügt und schnell tüchtig durcheinander schüttelt. Es stellt sich bald eine gelinde Reaction ein, begleitet von einer schwachen Gasentwicklung, welche etwa ½ — ¾ St. dauert, wenn man für 1 Theil 1 Unze Material genommen hat, während die Flüssigkeit sich etwa bis 60 — 70° C. erwärmt und sich smaragdgrün färbt. Sogleich, nachdem die Reaction vorbei ist, setzt man die Retorte aufs Feuer, steckt einen Liebig'schen Kühlapparat vor und destillirt bei mässigem Feuer, so lange noch Oeltropfen mit dem Wasser übergehen. Das über-

gegangene Wasser hält eine nicht unbedeutende Menge Oel aufgelöst, welches man gewinnen kann, wenn man dasselbe für sich allein destillirt; der Rückstand in der Retorte ist dunkelgrün, und es schwimmt eine etwa $\frac{1}{4}$ von dem angewendeten Salicin betragende Menge eines braunrothen Harzes darin, welches sich gegen die Mitte der Operation zeigt und bis gegen das Ende vermehrt.

Bei Anwendung des Piria'schen Verhältnisses bildete sich dieses Harz allerdings nicht, dafür erhielt man aber auch kaum $\frac{1}{30}$ von dem Gewicht des Salicins an Oel. Setzte man der Mischung von Piria nach der Destillation Schwefelsäure zu, so vermehrte sich die Menge des Oels, erreichte jedoch nie die Hälfte der höchsten Ausbeute. Sie stieg auffallend, sobald man mehr als 4 At. Schwefelsäurehydrat auf 1 At. Salz nahm.

Die Bildung des Oels scheint nicht während der Reaction statt zu finden (man konnte mittels Aether nur äusserst wenig desselben aus der undestillirten Mischung ausziehen), sondern vielmehr während der Destillation selbst.

Das sich gegen Ende abscheidende Harz scheint ferner mit der Bildung des Oels im Zusammenhang zu stehen, wofür der Umstand spricht, dass sich seine Menge in dem Maasse bei der Destillation vermehrt, als die Menge des übergehenden Oels abnimmt. Es ist nicht unmöglich, dass es ein Zersetzungsprodukt des Oels ist.

Salicylimid wird erhalten, wenn man salicylige Säure in ihrem drei- bis vierfachen Volum kalten Weingeistes löst und derselben eben so viel wässriges Ammoniak hinzufügt, als man Säure genommen hatte. Es bilden sich sehr schnell gelblich-weisse Spiesschen, von welchen die Flüssigkeit zuletzt fast starr wird. Bei gelindem Erwärmen löst sich alles wieder klar auf, und es setzen sich bei dem Erkalten schwere, hochgelbe Krystalle zu Boden, welche das Salicylimid sind. Nimmt man weniger Weingeist oder vermischt die durch Erwärmen erhaltene klare Lösung, ehe Salicylimid herauskrystallisirt, mit Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und es fällt eine bräunlich-gelbe ölige Flüssigkeit zu Boden, welche einige Zeit flüssig bleibt, sich aber endlich in Krystalle von Salicylimid verwandelt. In heissem Alkohol oder Wasser schmilzt das einmal krystallisirte Salicylimid nicht mehr. Hat man eine etwas grössere Menge Säure (etwa 2 Drachmen) genommen, so kann man eins der schönsten Beispiele freiwilliger Umsetzung sehen. Ueberlässt man nämlich die zuerst erhaltene Krystallmasse in der Mutterlauge sich selbst, ohne sie zu erwärmen, so löst sich nach 5 — 10 Minuten alles ausgeschiedene Salz ohne Temperaturerhöhung von selbst wieder auf; nach weiteren 5 — 10 Minuten trübt sich die Flüssigkeit wieder und setzt nun Salicylimid ab. Die überstehende Flüssigkeit färbt sich, wenn man

einen Ueberschuss von Ammoniak genommen hat, an der Luft schnell braun, endlich schwarz und hinterlässt bei dem Verdampfen einen schwarzen Körper mit glasigem Bruch, welcher sich weder im Weingeist noch im Wasser löst, wohl aber in Kalilauge, aus welcher Lösung er in Gestalt eines braunen Pulvers wieder durch Säuren gefällt wird. Hat man diesen Ueberschuss nicht gegeben, so bleibt sie hochgelb und enthält unverändertes Salicylimid.

Das Salicylimid ist in kaltem Weingeist schwer löslich, in etwa 50 Theilen heissem Weingeist aber löst es sich im gepulverten Zustande ziemlich schnell auf und krystallisirt bei dem Erkalten grösstentheils wieder heraus. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Im Wasser scheint das Salicylimid gar nicht löslich zu sein, und es wird aus seiner geistigen Lösung durch dasselbe ausgefällt. Vermischt man hingegen die Lösung vorher mit Ammoniak, so kann man sie mit Wasser vermischen ohne Trübung. Eine solche Lösung färbt sich, wie die ammoniakalische Mutterlauge, an der Luft sehr schnell braun und nimmt dabei etwa ihr gleiches Volumen Sauerstoff auf. Uebergiesst man Salicylimid mit wässrigem Ammoniak und lässt dasselbe an der Luft stehen, so zerfällt es allmählig, indem das Wasser und Ammoniak verdunstet, zu einem schmutzig gelbgrünen Pulver. Reines Salicylimid ist an der Luft unveränderlich, ebenso dessen Lösung, und verliert, im Wasserbade getrocknet, nichts an Gewicht. Erhitzt man es bis zu 300° C., so schmilzt es zu einer braungelben Masse und giebt ein äusserst leichtes weisses Sublimat aus. Der Rest erstarrt bei dem Erkalten zu einer durchsichtigen Masse. In stärkerer Hitze wird es verkohlt. Mit Aetzkali gekocht giebt es viel Ammoniak und hinterlässt salicyligsaures Kali. Mit schwacher Kalilösung lässt sich die Lösung ohne Zersetzung mischen. Von schwachen Säuren wird es in der Kälte, wie es scheint, nicht zersetzt, allein durch starke zersetzt es sich in der Wärme vollkommen mit Ammoniak und salicylige Säure.

Das Salicylimid besteht aus:

C	73,06	73,71	42	=	3210,27	73,144
H	5,45	5,38	36	=	224,63	5,118
N	8,06	7,98	4	=	354,08	8,067
O			6	=	600,00	13,670
					4388,98	100,000

Aus diesen Analysen erklärt sich die Bildung des Salicylimids aus der salicyligen Säure auf ähnliche Weise, wie die des Hydrobenzamids von Laurent aus dem Benzoylwasserstoff. Es treten nämlich wie dort 3 At. salicylige Säure mit 2 At. Ammoniak in Wechselwirkung, allein es scheiden sich statt 6 At. Wasser nur 3 Atome aus. 3 Atome salicylige Säure = $3\,(C_{14}\,H_{10}\,O_3) + 2\,N_2\,H_6 = C_{42}\,H_{36}\,N_4\,O_6 + 3\,H_2\,O$.

Salicylimid-Kupfer wurde zufällig zuerst bemerkt, als man bei der Darstellung des salicyligsauren Kupferoxyds mittels neutralem essigsauren Kupferoxyd die frei gewordene Essigsäure, welche das Kupfersalz aufgelöst hält, mit Ammoniak sättigte und einen kleinen Ueberschuss gab. Statt des bräunlich-grünen Salzes in kurzen, etwas dicken Krystallen, mit schiefwinkligen Axen, erhielt man glänzend-grüne, sehr leichte Blättchen mit rechtwinkligen Axenverhältnissen.

Man erhält es rein, wenn man eine erkaltete, sehr verdünnte Auflösung von Salicylimid mit essigsaurem Kupferoxydammoniak vermischt. Die Flüss. färbt sich augenblicklich smaragdgrün, und nach 10 — 12 Minuten bilden sich darin smaragdgrüne, äusserst glänzende und leichte Krystallblättchen in Form eines Kreuzes, während sich die Flüssigkeit entfärbt. Das Salicylimid wird durch das Kupfersalz fast vollständig ausgefällt. Die Krystalle wurden mit Weingeist gewaschen, bis derselbe ganz ungefärbt abfliesst, und dann getrocknet. Im trocknen Zustande sind die Krystallblättchen äusserst leicht, feurig-dunkelgrün und stark atlasglänzend. Aus einer wässrigen Lösung des Salicylimids, mit Hülfe von etwas Weingeist und Ammoniak dargestellt, fällt der Körper blass blaugrün nieder. In Wasser und Weingeist ist das Salz so gut wie unlöslich. Verdünnte Säuren, z. B. Salzsäure, lösen dasselbe kalt mit grüner Farbe auf und lassen es wieder fallen, wenn man sie durch ein Alkali neutralisirt. Mit starken Säuren erwärmt, bildet sich ein Ammoniak- und Kupfersalz der Säure, und es wird salicylige Säure frei. Schwache Kalilauge zersetzt es in der Kälte nicht, und selbst wenn man es damit kocht, dauert es einige Zeit, bis die Zersetzung vollständig ist. Nachdem man mit einem ziemlich starken Ueberschuss von Aetzkali einige Zeit gekocht hat, färbt sich plötzlich die Flüssigkeit hellkupferroth, und es hängt sich an die Wände des Glases eine pechartige rothe Materie an, während der Rest der Flüssigkeit noch grasgrün ist und unveränderte Flitter der Kupferverbindung darin herumschwimmen. Die Neigung des Kupfers, diesen Körper zu bilden, ist so gross, dass man eine Auflösung von Salicylimid in Weingeist und etwas Ammoniak mit ziemlich viel Aetzkali vermischen kann, ohne dass die Bildung des Körpers verhindert wird, wenn man einige Tropfen essigsaures Kupferoxydammoniak zusetzt.

Vertheilt man den Körper in Wasser oder Weingeist und leitet einen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch, so dauert es sehr lange, ehe alles zersetzt ist, denn selbst nach 1 — 2 Stunden kann man in dem entstandenen Schwefelkupfer unveränderte Flitter erkennen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist gelb und riecht nach Schwefelammonium. Hat man die Verbindung vorher mit einer Säure gekocht, so erfolgt die Fällung durch Schwefelwasserstoff augenblicklich; ihr ganzes Verhalten gegen Säuren und

Alkalien zeigt an, dass der Stickstoff nicht in der Form von Ammoniak darin enthalten sein kann.

Erhitzt man den Körper in einem Glasröhrchen, so schmilzt er zu einer braunrothen, dickflüssigen Masse, von welcher ein grünlicher Dampf weggeht, der sich in den kälteren Theilen des Glases als ölige Materie ansetzt, beim Erkalten krystallinisch wird und bei gelindem Erwärmen wegsublimirt, ohne etwas zu hinterlassen. Er riecht nach Benzoësäure. Nach fortgesetztem Erhitzen wird die flüssige Materie fest und verbrennt sehr schwer zu Kupferoxyd, was indessen das einzige Mittel ist, das Kupfer bei der Analyse ohne Verlust auf trocknem Wege in Oxyd zu verwandeln.

Der Körper ist wasserfrei; er besteht aus:

C	55,40	55,85	55,64	42	=	3210,27	55,80
H	4,00	4,07	4,05	36	=	224,63	3,91
N	8,80	9,13		6	=	531,12	9,23
O				3	=	300,00	5,21
CuO	25,03	25,70	25,99	3	=	1487,10	25,85
						5753,12	100,00

Bei der Bildung des Salicylimidkupfers aus Salicylimid treten, wie aus der Vergleichung der Formel des letzteren mit der des ersteren ersichtlich ist, 1 At. Salicylimid mit 1 Aeq. Ammoniak und 3 Aeq. Kupferoxyd in der Art in Wechselzersetzung, dass die Bestandtheile von 1 Aeq. Ammoniak in die Zusammensetzung des Salicylimid eingehen und sich dafür 3 Aeq. Wasser ausscheiden, welche ihrerseits wieder durch 3 Aeq. Kupferoxyd ersetzt werden. Bei seiner Bildung aus salicyliger Säure treten zu 3 Aeq. derselben $= 3\ (C_{14}\ H_{10}\ O_3)$, 3 Aeq. Ammoniak. Es treten dafür 6 Aeq. Wasser aus, welche durch 3 Aeq. Kupferoxyd ersetzt werden.

Darüber, dass das Ammoniak nicht als solches in der Verbindung enthalten ist, kann kaum ein Zweifel herrschen, denn gegen die Annahme von fertig gebildetem Ammoniak spricht allzusehr das Verhalten der Verbindung gegen Säuren und Alkalien, darüber aber, ob das Kupfer als Metall oder als Oxyd in der Verbindung enthalten sei, lässt sich nicht so leicht entscheiden; denn wenn auch einerseits das Kupferoxyd sehr leicht reducirbar ist, und seinen Sauerstoff an den Wasserstoff des Ammoniaks abgegeben haben könnte, um denselben in Form von Wasser wegzuführen, so könnte dies eben so leicht durch den Sauerstoff der organischen Substanz geschehen sein. Von diesen Betrachtungen ausgehend, kann man mehrere rationelle Formeln aufstellen, worunter sich die letzte betrachten lässt als Benzamid, in welchem 2 At. Wasserstoff ersetzt wären durch 1 At. Kupfer, dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoff als Wasser ausgetreten wäre: $C_{14}\ H_{12} \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ N_2 \end{matrix} \right. + Cu$; oder $C_{14}\ H_8\ O_2 + Cu\ N_2\ H_4$; oder $(C_{14}\ H_8\ O_2 + N_2\ H_4) + Cu$.

Salicylimid-Eisen. Man erhält diesen Körper, wenn man einerseits reine Eisenchloridlösung in Wasser mit soviel Weinsäure versetzt, dass sie einen starken Zusatz von Aetzammoniak verträgt, ohne Eisenoxyd fallen zu lassen, und andrerseits eine gesättigte, heiss bereitete Lösung von Salicylimid in Weingeist mit soviel Ammoniak versetzt, dass sie sich mit ihrem 30—40fachen Volum kalten Wassers mischen lässt, ohne trüb zu werden. Vermischt man beide Flüssigkeiten, so färbt sich alles augenblicklich blutroth, und nach einigen Secunden bildet sich ein flockiger, gelbrother Niederschlag, welcher zusehends dunkler, feuriger und körniger wird. Ist soviel der Eisenoxydlösung zugesetzt worden, dass alles Salicylimid gebunden werden konnte, so setzt sich der Niederschlag, nach beendigter Bildung desselben, sogleich zu Boden und hinterlässt die Flüssigkeit, aus welcher er sich absetzte, vollkommen durchsichtig und blutroth. Statt Salicylimid kann man auch salicylige Säure nehmen, nur dauert es etwas länger, ehe sich die Bildung des Salicylimid-Eisens zeigt.

Die klare Mutterlauge setzt nach 2—3 Monaten sehr kleine, dunkel violette, im Licht sehr stark glänzende Krystallchen ab, welche zerrieben ein rothbraunes Pulver geben.

Kocht man den entstandenen Niederschlag in der Mutterlauge, so wird er schmutzig braun; hat man ihn aber vorher mit kaltem Wasser gewaschen, so kann man ihn so lange kochen, als man will, ohne dass er seine feurig rothe Farbe verliert. Indessen wird er hierbei, so wie durch langes, fortgesetztes Auswaschen mit kaltem Wasser, doch in seiner Zusammensetzung verändert.

Der nur so lange ausgewaschene Niederschlag, bis das Wasser hellgelb abfloss, sieht im lufttrocknen Zustande dunkel feurigroth aus, ähnlich dem Eisenoxyd, und ist, obwohl von etwas körnigem Ansehen, doch ziemlich leicht. In Weingeist löst sich derselbe theilweise zu einer dunkel blutrothen Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser die Verbindung von hellerer Farbe und einem stärkeren Eisengehalt (man erhielt 29,5 p. c. Eisenoxyd) niedergeschlagen wird. Die darüber stehende roth gefärbte Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Kupferoxydammoniak keinen krystallinischen Niederschlag von Salicylimidkupfer, sondern nur einen schmutzig grünlich-grauen, flockigen Niederschlag. Sehr verdünnte Salzsäure verändert den Niederschlag in der Kälte nicht, allein etwas concentrirtere und warme löst ihn zu einer gelben Flüssigkeit, und bei dem Kochen scheidet sich salicylige Säure aus. War die Salzsäure statt mit Wasser mit Weingeist verdünnt, so löst sich der Niederschlag schon in der Kälte und giebt nach kurzer Zeit mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag von Platinsalmiak.

Die wässrige Lösung mit Salzsäure giebt mit Schwefelwasserstoffwasser

in einem verschlossenen Glas nach einiger Zeit einen Niederschlag von Schwefel. Mit Kaliumeisencyanür giebt sie nach einiger Zeit Berlinerblau, und mit Kaliumeisencyanid färbt sie sich augenblicklich smaragdgrün und setzt nach einigen Stunden gleichfalls Berlinerblau ab. Goldchlorid giebt weder nach tagelangem Stehenlassen, noch bei dem Kochen einen Niederschlag, sondern bleibt klar und hellgelb. Mit Kalilauge gekocht, giebt die Verbindung reichlich Ammoniak, allein in der Kälte scheint sie nicht davon verändert zu werden.

Bei 100° getrocknet verliert die Verbindung nur wenig an Gewicht, so dass man den Gewichtsverlust nur als hygroskopisches Wasser annehmen kann. In stärkerer Hitze schmilzt dieselbe unter Ausstossung eines weissen Dampfes und hinterlässt zuletzt Kohleneisen, welches nur schwer zu reinem Oxyd verbrennt.

Die Analysen ergaben im Mittel:

C	60,566	42	= 61,22
H	4,306	36	= 4,28
N	8,567	6	= 10,13
O	7,103	3	= 5,72
Fe_2O_3	19,458	1	= 18,65
	100,000		100,00

Salicylimid-Blei. Es giebt allem Anschein nach zwei verschiedene Bleiverbindungen des Salicylimids, allein es gelang bisher noch weniger als bei der Eisenverbindung, fest und bestimmt zusammengesetzte Körper zu erhalten.

Die eine Verbindung entsteht, wenn man eine Bleizuckerlösung mit ihrem zehnfachen Volum Weingeist mischt, erwärmt, und nachdem man ihr etwas Ammoniak zugesetzt hat, mit einer Auflösung von Salicylimid in Weingeist und etwas Ammoniak so lange vermischt, als der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder in der heissen Flüssigkeit auflöst. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit setzt sich ein schweres, hochgelbes, körniges Pulver ab, welches, mit kaltem Weingeist abgewaschen und getrocknet, wie ein dunkleres Chromgelb aussieht.

Die zweite Verbindung entsteht, wenn man eine Salicylimidlösung mit Ammoniak und Wasser vermischt und dann mit Bleizuckerlösung kalt niederschlägt. Sie ist hellgelb, flockig und im trocknen Zustande bei dem Reiben sehr elektrisch. (*Ann. der Pharm. XXXV. S. 241 — 276.*)

Ueber Döbereiners künstliches Ameisenöl, von Stenhouse.

Döbereiner erhielt dieses ölige Nebenprodukt zuerst bei Darstellung der Ameisensäure aus Zucker mittels Schwefelsäure und Braunstein. Bei dem Emmet'schen Verfahren (Destillation von Getreidekörnern mit Schwefelsäure) bildet es sich in ziemlicher Menge. Der Verf. fand, dass es sich auch aus Sägespänen u. s. w. durch Schwefelsäure bilde. Man erhält es am besten auf folgende Weise:

Gleiche Gewichte Waizenmehl oder Sägemehl und Schwefelsäure mit ihrem gleichen Vol. Wasser verdünnt werden in einer grossen Blase destillirt. Die Masse bläht sich nicht ganz auf. Ist der Retorteninhalt ganz verkohlt, so giesst man das Destillat unter Zusatz von eben so viel Wasser, als vorher, wieder zurück und destillirt fast zur Trockne. Das milchige, stark saure Destillat wird mit Kalkhydrat gesättigt und $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ abdestillirt, das so erhaltene Destillat aber ein- oder nach Erforderniss zweimal über Chlorcalcium rectificirt. 12 Pfund Mehl geben etwa 1 Unze Oel.

Das entwässerte Oel ist schwach grünlichgelb, klar, wird aber mit der Zeit roth und harzig. Es schmeckt und riecht durchdringend aromatisch, befleckt Papier nur vorübergehend, ist sehr entzündlich und mit heller Flamme brennbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es kocht bei 168° und hat ein spec. Gew. = 1,1006 bei 16°. — Mit Kalium zersetzt es sich unter Gasentwicklung, Kalilauge wirkt nicht ein, Erhitzung mit Kalihydrat liefert ein braunes Harz. Jod wird ruhig aufgelöst. Salzsäure giebt in der Kälte eine rothe Färbung, in der Hitze wirkt sie zersetzend. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken ähnlich. — Das Oel weicht von den ätherischen Oelen dadurch ab, dass es Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse des Wassers enthält. Es besteht nämlich aus:

C	62,59	61,87	62,55	5	=	382,175	62,94
H	4,37	4,37	4,46	4	=	24,959	4,11
O	33,04	33,76	32,99	2	=	200,000	32,95
	100,00	100,00	100,00			607,134	100,00

(*Ann. der Pharm. XXXV. S.* 301 — 304.)

Persoz über die gerichtliche Nachweisung des Arsens.

Die Methode von Marsh sagt dem Verf. nicht zu, weil das käufliche und destillirte Zink stets arsenhaltig sei, das von Arsen ganz befreite, oder aus reinem Zinkoxyd reducirte aber mit verdünnter Schwefelsäure gar kein Wasserstoffgas entbinde (während auf Zusatz eines arsenigsauren Salzes die

Wirkung sogleich beginne). Die übrigen Methoden scheinen ihm zu vielen Täuschungen durch die Anwesenheit organischer Substanz ausgesetzt zu sein. Er empfiehlt daher zwei neue, welche beide beruhen auf Zerstörung der organischen Substanz und gleichzeitiger Verwandlung des Arsens in Arsensäure, nachheriger Reduction der letztern zu arseniger Säure und Abscheidung dieser als Schwefelarsen.

1) Die verdächtigen Substanzen, in denen man weder organische Gifte, noch Quecksilber und Antimon mehr aufzusuchen hat, werden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis die organische Substanz fast ganz zerstört ist, dann mit mehr Wasser verdünnt und gekocht, wobei die fettigen und harzigen Stoffe an die Oberfläche kommen. Letztere nimmt man ab, wäscht sie mit kochendem Wasser gut aus, verdampft alle Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz und behandelt sie, wenn sie dann noch braun gefärbt sind, nochmals mit Salpetersäure unter stetem Abdampfen, bis die Flüssigkeit orangeroth ist. Dann raucht man vorsichtig zur Trockne ab, mengt den Rückstand mit seinem $2\frac{1}{2}$fachen Gewichte reinen Salpeters, löst das Gemenge in heissem W. und dampft es von Neuem unter stetem Umrühren ab. Die erhaltene Masse wird dann allmählig in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen, der Rückstand aber noch einmal für sich im Platintiegel durchgeglüht. Hierauf übergiesst man ihn in einer Retorte mit eben so viel Schwefelsäure dem Gewichte nach, als man Salpeter angewendet hatte, und erwärmt bis zu völliger Austreibung aller Kohlensäure und Salpetersäure. Das dabei erhaltene Destillat enthält stets etwas Chlorarsen, man dampft es ab und fügt den Rückstand von Arsensäure zu dem Retortenrückstande. Der Retortenrückstand wird in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure in Ueberschuss versetzt und unter stetem Zusatz von schwefliger Säure gekocht, zuletzt aber der Ueberschuss der schwefligen Säure durch fortgesetztes Kochen wieder entfernt. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; das erhaltene Schwefelarsen aber auf bekannte Weise weiter geprüft.

2) Die zweite Methode weicht darin ab, dass man die wie oben behandelte, mit Salpeter verpuffte Masse nicht durch Schwefelsäure zersetzt, sondern mit ihrem $1\frac{1}{2}$fachen Gewichte Salmiak mengt, pulverisirt und in einer Retorte zum dunkeln Rothglühen erhitzt. Es bildet sich dabei Chlorkalium, während aus der Arsensäure arsenige Säure reducirt wird und mit dem unzersetzten Salmiak sublimirt. Das Sublimat wird unmittelbar in salzsäuerlichem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. — Der Verf. rühmt sehr die Genauigkeit dieser beiden Methoden, welche er schon seit längerer Zeit zu Reinigung anderer Metalle von Arsenik anwende. *(Ann. de Ch. et de Ph. LXXIV. p. 430—442.)*

Ueber die fette Säure des Palmöls, von Frémy.

Sowohl durch Einwirkung der Schwefelsäure, als des Kali's auf Palmöl entsteht neben kleinen Mengen einer flüssigen Säure eine in weissen Blättchen (nach vorgängiger Erhitzung auf 300° in Wärzchen) aus Alkohol krystallisirbare, unverändert destillirbare fette Säure, Palmitinsäure, deren Zusammensetzung folgende ist:

C	75,1	75,2	75,38
H	12,4	12,4	12,90
O	12,5	12,4	11,92
	100,0	100,0	100,00

Das Silbersalz enthält 31,9 — 30,5 p. c. Silberoxyd, das Bleisalz 31,9 p. c. Bleioxyd; die organische Substanz in beiden besteht aus:

C	78,08	78,19	77,05
H	12,55	12,62	12,29
O	9,37	9,19	9,66
	100,00	100,00	100,00

Die Salze mit Alkalien sind schwerlöslich. Das unlösliche Ammoniaksalz enthält 72,93 C, 12,70 H, 3,0 N. Der palmitinsaure Aether krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 21°, besteht aus:

C	76,1	76,6
H	12,6	12,5
O	11,3	10,9
	100,0	100,0

Die Säure ist demnach $= C_{32} H_{64} O_3 + aq.$

Chlor wirkt erst bei 100° auf die Palmitinsäure; dieselbe wird unter Salzsäureentwicklung flüssig, später wieder zähe; dabei entstehen Verbindungen, in denen 1 — 16 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind. Mit Hülfe directen Sonnenlichts geht die Wirkung noch weiter, vielleicht bis zu gänzlicher Entwasserstoffung; die spätern Produkte werden wieder fest und harzartig. Alle sind Säuren, wie es scheint von derselben Sättigungscapacität wie Palmitinsäure; ihre Salze halten Wasser zurück. *(Ann. der Pharm. XXXVI. S.* 44 — 49.)

Stenhouse über Palmöl und Cacaobutter.

Das Palmöl wird bekanntlich von selbst sauer; altes Oel enthält zuweilen bis $\frac{1}{3}$ freie Säure. Bei diesem Ranzigwerden wird das Oel, besonders am Lichte, weisser. Es lässt sich äusserst leicht (schon durch kohlensaures

Natron) verseifen. Das vom Verf. angewendete Oel schien sehr alt zu sein; es schmolz bei 37° C. In Bezug auf die darin enthaltene Säure bestätigt der Verf. Frémy's Resultate.

Die Palmölseife enthält Oelsäure und Palmitinsäure; man scheidet diese durch Salzsäure oder Weinsäure ab, löst sie in kochendem Alkohol auf und lässt krystallisiren. Durch 8—9maliges Umkrystallisiren und nochmaliges Verseifen erhält man die Palmitinsäure rein. Sie schmilzt dann bei 60° und besteht aus:

C	75,48	75,69	32	=	2446	75,67
H	12,41	12,48	64	=	399	12,33
O	12,11	11,83	4	=	400	12,00
	100,00	100,00			6668	100,00

Das Silbersalz besteht aus:

C	53,57	53,50	53,58	32	=	2446	53,35
H	8,63	8,64	8,54	62	=	387	8,44
O	6,35	6,41	6,43	3	=	300	6,54
AgO	31,45	31,45	31,45	1	=	1452	31,67
	100,00	100,00	100,00			4585	100,00

Das Barytsalz enthält 22,9 p. c. Baryt. — Die wasserfreie Säure ist also = $C_{32}\ H_{62}\ O_3$ und ihr Atomgewicht = 3133.

Der Verf. hat auch das Palmitin selbst aus dem Oele, von dem es nur wenige Procente beträgt, isolirt, durch Auspressen und mehrmalige Behandlung des Rückstands mit kochendem Alkohol (zu Entfernung des Oleins und der freien Fettsäure. Das darin unlösliche Palmitin wurde in heissem Aether gelöst und aus diesem mehrmals umkrystallisirt. Es ist dann neutral, schmilzt bei 48°, erstarrt nicht krystallinisch, sondern wachsartig, löst sich in Weingeist fast gar nicht, aber leicht in Aether; besteht aus:

C	76,58	76,78	76,65	35	=	2675	76,73
H	11,99	12,29	12,27	66	=	412	11,80
O	11,43	10,93	11,08	4	=	400	11,47
	100,00	100,00	100,00			3487	100,00

Wenn man es also als palmitinsaures Glycerin betrachten will, muss das Glycerin = $C_3\ H_4\ O$ sein (und das gewöhnlich angenommene Glycerin $C_6\ H_{14}\ O_5$ wäre dann ein unreines Hydrat). Dies stimmt auch mit der Zerlegung des Glycerins durch Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure und Ameisensäure sehr gut überein.

Bei trockner Destillation giebt das reine Palmitin keine Fettsäure, wohl aber das Palmöl.

Nach Pelouze und Boudet enthielt Palmöl freies Glycerin; auch der Verf. konnte solches nach Sättigung der freien Säuren mit kohlensaurem

Natron durch Alkohol aus dem Produkte ausziehen, welches man durch Behandlung des Oeles mit heissem Wasser gewinnt. — Das Palmöl enthält ausserdem eine bläulich-grün gefärbte vegetabilische Substanz.

Die Cacaobutter, deren Schmelzpunkt der Verf. zu 30° fand und welche durch heissen Alkohol von dem nach Cacao riechenden Oele befreit werden kann, wird nicht leicht verseift. Das Gemenge der aus der Kaliseife abgeschiedenen Säure schmilzt bei 51°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist erhält man reine, bei 69° schmelzende Stearinsäure, deren Analyse ganz dieselben Resultate gab, wie sie kürzlich erwähnt worden sind ($C_{68} H_{128} O_5, H_4 O_2$), nämlich im Mittel 76,8 C, 12,8 H, 10,4 O. Auch der bereits dargestellte Aether entsprach der von Redtenbacher gegebenen Formel, nämlich er enthielt 77,3 C, 12,9 H, 9,8 O.

Die von der Talgsäure abgeschiedene unkrystallisirbare Säure giebt in der Hitze Spuren von Fettsäure, enthält also Oelsäure; ausserdem wahrscheinlich eine bei ungefähr 60° schmelzende Säure; vielleicht Margarinsäure. (*Ann. der Pharm. XXXVI. S.* 50 — 59.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Ameisenäthers, nach Wöhler. Man übergiesst ein Gemenge von 10 Th. Stärke und 37 Th. sehr feinem Braunsteinpulver in einer Retorte mit 30 Th. Schwefelsäure, 15 Th. Wasser und 15 Th. *spir. vini rectificatiss.* und destillirt bei mässiger Wärme so lange, als das Destillat noch Aether enthält. Derselbe wird dann zweimal mit Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Kolbe bemerkte dabei, dass, wenn Stücke geschmolzenen Chlorcalciums mit dem schon einmal rectificirten Aether in Berührung geblieben waren und sich z. Th. aufgelöst hatten, der Aether eine gelbe Farbe annahm und an den Wänden farblose, kleine, sehr scharfe Krystalle absetzte, Die Farbe (von Eisenchlorid?) verschwand gewöhnlich bald wieder. Die Krystalle sind vielleicht die Verbindung von Chlorcalcium mit Alkohol. (*Ann. der Pharm. XXXV. S.* 238.)

Darstellung des *Liq. ferri mur. oxydati*, nach Duflos. Der Verf. lobt die Bettk'sche Methode, sagt aber, man komme auf folgende Art auch zum Ziele; nicht Alkali, sondern Bildung eines basischen Salzes sei Ursache der Unlöslichkeit des Niederschlags in Essigsäure. Man löse 9 Th. gereinigtes kohlensaures Natron in der 20fachen Menge kaltem Wasser, giesse dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe 6 Th. Eisenchloridlösung von 1,5 spec. Gew., welche man mit gleichviel Wasser verdünnt hat, lasse absetzen, ziehe die klare Flüssigkeit mittels eines Glashebers ab und giesse endlich das Dicke auf ein genässtes Seihetuch von dichter weisser Leinwand. Die trübe Flüssigkeit wird so oft zurückgegossen, bis sie endlich klar abläuft. Man lässt hierauf abtropfen, süsst den Rückstand einige Male mit destill. Wasser aus und lässt ihn endlich auf einem Ziegelsteine ohne Anwendung künstlicher Wärme so weit austrocknen, bis dessen Gewicht nur noch etwa

8 Theile beträgt. Das also gewonnene feuchte Eisenoxydhydrat wird nun in einem passenden Gefässe mit 4 Theilen concentrirtem Essig übergossen, das Ganze mit einem Glasstabe umgerührt und bis zur vollständigen Auflösung kalt digerirt. *(Arch. der Pharm. XXIII. S.* 308—309.)

Darstellung des *Hydrarg. oxydul. nigr.*, nach Duflos. Man vermischt in einem passenden Präcipitirglase 1 Theil geistigen ätzenden Salmiakgeist *(Liq. Ammonii spirituosus* Dzondi*)* mit 12 Theilen höchst rectificirtem Weingeist, und setzt zu dieser Mischung unter Umrühren mit einem Glasstabe soviel salpetersaure Quecksilberoxydullösung *(Ph. Bor.) zu*, bis die Flüssigkeit auf Lackmuspapier schwach sauer reagirt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn nach Abfluss der geistigen Flüss. einige Male mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn endlich zwischen Fliesspapier an einem mässig warmen Orte. Der trockne Niederschlag beträgt etwas mehr, als man Quecksilber in Arbeit genommen, ist vollkommen schwarz, giebt an verdünnte kalte Salzsäure nichts ab und gab in drei Versuchen 88,75, 88,9, 89,5 p. c. Quecksilberoxydul zu erkennen. *(Arch. d. Pharm. XXIII. S.* 309 — 310.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



12. Decbr. 1840. №. 54.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Kopp über Atomvolum und Isomorphismus.

Atomvolum nennt der Verf. den Quotient aus dem spec. Gewichte eines Körpers in sein Atomgewicht. Der Begriff des Atomvolums involvirt also Atomgewicht und Dichtigkeit, der der Dichtigkeit Masse und Volum. Der Begriff der Masse ist die Basis der Vorstellung von Atomgewichten; ein regelmässig begrenztes Volum ist ein Krystall.

Isomorphe (d. h. hier nur wirklich analog zusammengesetzte und gestaltete) Körper haben gleiches Atomvolum, d. h. ihre spec. Gew. verhalten sich wie ihre Atomgewichte, ihre kleinsten Theilchen sind auch gleich gross.

Dieses Gesetz bestätigt sich an folgenden Gruppen*: Gold und Silber (bei Annahme des Atomgew. 675,8 mit Regnault); Kalium und Natrium (bei Verdoppelung des Atomgewichts für letzteres); Zinnoxyd und Titansäure; Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Ilmenit; ferner Spinell, Gahnit, Chromeisenerz, Franklinit, Magneteisenstein; Kupferglanz und Silberkupferglanz; Antimonglanz und Auripigment; lichtes und dunkles Rothgiltigerz; Arsenikfahlerz (Tennantit) und Antimonfahlerz; Schwefelblei und Selenblei; Talkspath, Kalkspath, Bitterkalk, Mesitinspath, Eisenspath, Manganspath und Zinkspath; Arragonit, Junkerit, Strontianit, Witherit und Weissbleierz;

* Der Verf. legt hier meist Angaben über das spec. Gew. von Mineralien zu Grunde. Wir müssen in Betreff der speciellen Angaben auf die Originalabhandlung verweisen.

Schwerspath, Strontian und Bleivitriol; salpeters. Baryt, salpeters. Strontian, salpeters. Blei; molybdäns. Blei, wolframs. Blei, wolframs. Kalk; Olivenit und Libethenit; wasserfr. schwefels. Natron und schwefels. Silberoxyd; schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Manganoxydul; schwefels. Zinkoxyd, schwefels. Magnesia und schwefels. Nickeloxyd; schwefels. Kali und chroms. Kali; die Doppelsalze von schwefels. Kali oder Ammoniak mit Alaunerde, Eisenoxyd und Chromoxyd; die Doppelsalze von schwefels. Kali oder Ammoniak mit Magnesia, Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Cobaltoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Nickeloxyd; Fluor- oder Chlorapatit und Grün- oder Braunbleierz; Diopsid, Hypersthen und Hedenbergit.

Sehr merkwürdig ist, dass die Abweichungen von genauer Uebereinstimmung der Atomvolumina dieser Gruppen proportional sind den Abweichungen der Winkel, welche dieselben Körper, unbeschadet des Isomorphismus, zeigen. Jede Aenderung der Form spiegelt sich im Atomvolum; so bei der Gruppe des Witherits, bei der des Schwerspaths, des Kalkspaths (wo mit Zunahme des Atomvolums der Polkantenwinkel abnimmt) u. s. w. Aus der Abnahme des spec. Gewichts durch die Wärme wäre dann auf die durch Mitscherlich nachgewiesene Winkeländerung der Krystalle durch Erwärmung erklärt; der Polkantenwinkel des Kalkspaths wird bei jedem Grad C Erwärmung um 13 Minuten stumpfer.

Es scheint nun hiernach, dass in isomorphen Verbindungen auch nur solche Körper sich vertreten können, welche gleiches Atomvolum haben. Es haben aber z. B. Baryt und Strontian, Magnesia und Kalk ungleiche Atomvolume. Merkwürdigerweise scheinen jedoch die Atomvolume der entsprechenden Metalle (wie sie sich aus den nach des Verf. Weise* aus ihren Verbindungen berechneten spec. Gewichten ihrer Verbindungen ergeben) gleich zu sein. Das Atomvolum des Bleis stimmt wieder nicht damit. Kupfer, Eisen, Mangan, Cobalt haben gleiche Atomvolume; aber Zink, Cadmium, Magnesium weichen sehr ab u. s. f. Also selbst bei der Annahme, dass in einigen Salzen die Oxyde, in andern die Metalle als nähere Bestandtheile zu betrachten seien, bleibt noch viel aufzuklären.

Wenn zwei Verbindungen isomorph sind, sind es darum nicht auch die Elemente. So haben Zinn und Titan ganz verschiedene Atomvolume, eben so Phosphor, Arsen und Antimon, Schwefel, Chrom u. s. f. Es haben Molybdänsäure, Wolframsäure, Schwefelsäure, Chromsäure gleiches Atomvol., aber von den Radikalen nur Wolfram und Molybdän. Platin, Palladium, Iridium und Osmium scheinen gleiches Atomvolum zu haben.

Analoge Verbindungen von Magnesia und Kalk, Kalium und Ammonium,

---

* Vergleiche die unten folgende Abhandlung desselben.

Natrium und Silber haben stets sehr ähnliche Atomvolume (nicht aber Natrium mit Kalium und Ammonium). Nimmt man bei Kalium und Ammonium gleiche Atomvolume an, so müsste das spec. Gew. des Ammoniums = 0,4 sein; daraus wäre z. Th. das Aufschwellen des Ammoniumamalgams zu erklären.

Chlor, Jod und Brom haben gleiche Atomvolume (das spec. Gew. des flüssigen Chlors zu Grunde gelegt); gewiss auch Fluor und Cyan; das spec. Gewicht des erstern im flüssigen Zustande müsste also circa 0,73, das des letztern 1,034 sein; Faraday giebt für comprimirtes Cyan in der That ungefähr 0,9 an.

Silber und Natrium scheinen für sich andere Atomgewichte zu haben, als in ihren Verbindungen; Silberoxyd steht bei Natron, Silber aber bei Gold, Natrium bei Kalium. Diese Schlüsse kommen bekanntlich mit den neuerdings auf andere Weise für diese Körper gewonnenen überein.

Dimorphe Körper haben wahrscheinlich auch zwei verschiedene Atomvolume. Die spec. Gew. in den verschiedenen Gestalten weichen nicht sehr ab. Dimorphismus kann daher überall eintreten, wo zwei Krystallsysteme nahe dasselbe Atomvolumen erfordern und die Differenz nicht grösser ist, als dass sie durch den Einfluss der Wärme hervorgebracht werden kann. (*Ann. der Pharm. XXXVI. S.* 1—32.

Kopp über das spec. Gewicht chemischer Verbindungen.

Die vorige Abhandlung macht es nöthig, auch von dieser früher erschienenen Abhandlung des Verfassers ebenfalls mit Weglassung der speciellen Zahlenbelege, wenigstens den allgemeinen Gang anzudeuten, damit ein vollständiges Bild der Untersuchungen des Verf. entstehe.

Das spec. Gewicht der chemischen Verbindungen ist notorisch nicht auf gleiche Art zu finden, wie das der Gemenge.

Sei A das Mischungsgewicht, S das specifische Gewicht des negativeren; a, s dieselben Eigenschaften des positiveren Bestandtheils (des Metalls). Wir wollen noch die Grössen $V = \frac{A}{S}$ und $v = \frac{a}{s}$ einführen. Dann ist das specifische Gewicht der Mengung $d = \frac{A + a}{V + v}$. Es gehe nun diese Mengung in eine chemische Verbindung über, wo sich die Dichtigkeit ändert; aus d werde D. Es fragt sich also, in welchem Verhältnisse d zu D stehe, oder welches der Coëfficient sei, der, mit d multiplicirt, D hervorbringe.

Es scheint am einfachsten und sachgemässesten, die Aenderung von d als durch beide Bestandtheile verursacht anzusehen, also jedem Bestandtheile

einen Einfluss auf die Dichtigkeit beizulegen. Bezeichne x den Einfluss des negativeren Bestandtheils, y den des positiveren. Es erscheint eben so nahe liegend, dass der Einfluss jedes Bestandtheils mit der Masse desselben wachsend, aber auf die beiden Bestandtheile wirksam und vertheilt zu betrachten sei. In dieser Voraussetzung nimmt der ändernde Coëfficient die Gestalt $\frac{A x + a y}{A + a}$ an, und es wird $D = d . \frac{A x + a y}{A + a} = \frac{A x + a y}{V + v}$.

Es wurde bisher angenommen, das spec. Gewicht beider Bestandtheile sei bekannt. Oft ist dies aber nicht der Fall, z. B. in den Oxyden bei dem Sauerstoff. Mit Hülfe der Formel für die Dichtigkeit einer Mengung auf das unbekannte spec. Gewicht zu schliessen, führt zu Widersprüchen. Führt man jedoch in die letzte Formel $\frac{A}{z}$ statt V ein, wo auch z unbekannt, aber constant ist, so sind in $D = \frac{A x + a y}{\frac{A}{z} + v}$ drei unbekannte Grössen, welche aufzufinden man mehrere Beobachtungen, in welchen d, a, v, D bekannt sind, zu Hülfe nehmen muss. Das so gefundene z kann jedoch nicht für das genaue spec. Gewicht angesehen werden, indem auf der einen Seite der Gleichung, wo v in den meisten Fällen nur klein ist, sich x, y, $\frac{1}{z}$ bedeutend ändern können, während D nur wenig dadurch verändert wird.

Uebrigens scheinen in derselben Klasse analoger Körper, z. B. in allen Metalloxyden, x, y und z dieselben, constanten Werthe zu haben.

Was die Herleitung von x, y, z betrifft, so ist Folgendes zu bemerken: Aus allen Beobachtungen derselben Klasse diese Grössen mittels der Methode der kleinsten Quadrate herzuleiten, schien nicht räthlich, indem die Angaben über die Dichtigkeit desselben Körpers zu unbestimmt von einander abweichen, und auch die Dichtigkeit je nach dem Aggregationszustande variirt; so dass jetzt noch auf eine ganz genaue Auffindung zu verzichten ist. Aus je drei Beobachtungen kann man x, y, z herleiten, und je drei andere Beobachtungen derselben Klasse geben zwar x, y und z etwas verschieden, jedoch nur selten so bedeutend abweichend, dass Beobachtungsfehler nicht die Ursache sein könnten. Die im Mittel aus mehreren solchen Combinationen gefundenen Werthe von x, y, z für jede Klasse sind es, die in Folgendem enthalten sind.

Noch ist zu bemerken, dass, da die zu untersuchenden Verbindungen meistens aus gleichen Mischungsgewichten beider Bestandtheile zusammengesetzt sind, V und v dann Mischungsgewicht, getheilt durch spec. Gewicht (Atomvolumen), bedeuten.

Für jede Klasse von Verbindungen folgen zwei Formeln; die erste allgemein, die zweite für die Verbindungen aus gleichen Mischungsgewichten beider Bestandtheile, als bei weitem die häufigsten, gültig. Zur Bezeichnung der Columnen sind stets folgende Zeichen beibehalten: α giebt das Verhältniss, in welchem die Mischungsgewichte beider Bestandtheile mit einander verbunden sind: β den Beobachter und γ das von demselben beobachtete spec. Gewicht; δ giebt das spec. Gewicht, gefunden nach der der jedesmaligen Tabelle vorausgehenden Formel; ε das specifische Gewicht einer analogen Mengung, in den Fällen, wo beide Bestandtheile ihrer Dichtigkeit nach bekannt sind.

I. Oxyde.

Allgemeine Formel: $D = \dfrac{A \cdot 11{,}0 + a \cdot 1{,}3}{\dfrac{A}{0{,}43} + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Sauerstoff und 1 Mischungsgewicht Metall: $D = \dfrac{88{,}11 + a \cdot 1{,}3}{18{,}42 + v}$.

Auffallend ist, dass bei manchen Metallen die höheren Oxydationsstufen specifisch schwerer sind, als die niederen, während nach der Formel das Umgekehrte eintreten müsste. Aber manchmal entspricht auch hierin die Erfahrung der Formel, und es möchte jetzt noch schwer sein, ein allgemeines Gesetz für beide Fälle aufzufinden.

II. Schwefelmetalle.

Man sollte vermuthen, die Auffindung eines Gesetzes für die Dichtigkeit der Schwefelmetalle müsse am nächsten liegen, weil so viele von ihnen hinsichtlich ihres specifischen Gewichts genau bestimmt sind. Doch ist diese Klasse die einzige unter den hinsichtlich der Dichtigkeit genauer bekannten und hier untersuchten, wo die verschiedenen Combinationen der Beobachtungen so abweichende Werthe von x und y geben, dass sich keine Formel mit Sicherheit darauf bauen lässt.

III. Jodmetalle.

Allgemeine Formel: $D = \dfrac{A \cdot 1{,}6 + a \cdot 0{,}1}{V + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Jod mit 1 Mischungsgewicht Metall: $D = \dfrac{202{,}35 + a \cdot 0{,}1}{25{,}55 + v}$.

IV. Brommetalle.

Allgemeine Formel: $D = \dfrac{A \cdot 1{,}8 + a \cdot 0{,}8}{V + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Brom mit 1 Mischungsgewicht Metall: $D = \frac{141,10 + 0,8\,a}{26,40 + v}$.

V. Chlormetalle.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 2,5 + a \,.\, 1,0}{V + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Chlor mit 1 Mischungsgewicht Metall: $D = \frac{88,67 + a}{26,60 + v}$.

In den jetzt folgenden Formeln bezieht sich a und v nicht auf das Metall, sondern auf das Oxyd.

VI. Kohlensaure Salze.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 1,3 + a \,.\, 1,7}{\frac{A}{1,0} + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Kohlensäure mit 1 Mischungsgewicht Oxyd: $D = \frac{28,78 + a \,.\, 1,7}{22,14 + v}$.

VII. Schwefelsaure Salze.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 0,9 + a \,.\, 1,4}{V + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Schwefelsäure mit 1 Mischungsgewicht Oxyd: $D = \frac{36,13 + a \,.\, 1,4}{20,38 + v}$.

VIII. Salpetersaure Salze.

Allgemeine Formel: $D = \frac{A \,.\, 2,0 + a \,.\, 2,2}{\frac{A}{0,77} + v}$.

Formel für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Salpetersäure mit 1 Mischungsgewicht Oxyd: $D = \frac{108,46 + a \,.\, 2,2}{70,50 + v}$.

Die einfach sauren Verbindungen in den drei letzten Klassen lassen sich noch anders betrachten, nämlich zusammengesetzt aus 1 Mischungsgewicht Metall einerseits, und einer Verbindung von 1 Mischungsgewicht Säure mit 1 Mischungsgewicht Sauerstoff andererseits. Diesem nach wäre ein Mischungsgewicht Metall verbunden in den kohlensauren Salzen mit einem hypothetischen Körper vom Mischungsgewicht 30,15; in den schwefelsauren mit einem vom Mischungsgewicht 48,16; in den salpetersauren endlich mit einem vom Mischungsgewicht 62,24. Wir wollen versuchen, Formeln aufzustellen, mittels deren man in dieser Voraussetzung aus dem Metall selbst das spec. Gewicht

einiger seiner anhydrischen Salze vorausbestimmen kann. Die Anwendung der Formeln für diese Art der Vorausbestimmung beschränkt sich also hier auf die Fälle, wo 1 Mischungsgewicht Säure mit 1 Mischungsgewicht Basis verbunden ist, und letztere aus 1 Mischungsgewicht Metall auf 1 Mischungsgewicht Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Nun bezieht sich a und v also wieder auf das Metall selbst, nicht auf das Oxyd.

IX. Kohlensaure Salze.

$$D = \frac{A.3{,}8 + a.1{,}9}{\frac{A}{0{,}71} + v} = \frac{114{,}57 + a.1{,}9}{42{,}21 + v}.$$

X. Schwefelsaure Salze.

$$D = \frac{A.3{,}0 + a.1{,}9}{\frac{A}{0{,}9} + v} = \frac{144{,}48 + a.1{,}9}{52{,}98 + v}.$$

XI. Salpetersaure Salze.

$$D = \frac{A.3{,}0 + a.2{,}0}{\frac{A}{0{,}77} + v} = \frac{186{,}72 + a.2{,}0}{80{,}91 + v}.$$

Die Beantwortung der Frage: wann ist die Verbindung eines Metalls von grössserem specifischen Gewicht, wann von geringerem, als das Metall selbst? geschieht einfach so, dass man bei den untersuchten Verbindungsklassen den dort aufgestellten Formeln die Form giebt:

$$\frac{A\,x + a\,y}{V + \frac{a}{s}}$$

Hierdurch erhält man den Uebergangspunkt, die Dichtigkeit s, die, wenn sie dem Metall angehört, Gleichheit des specifischen Gewichts des letzteren und der betreffenden Verbindung bedingt. So z. B. findet man für die Verbindung von 1 Mischungsgewicht Metall mit 1 Mischungsgewicht Sauerstoff $s = 4{,}79 + 0{,}016\ a$. Diese Dichtigkeit s ist bei derselben Art von Verbindungen beinahe constant. So ist sie für die Oxyde mit 2 Mischungsgewichten Sauerstoff $= 4{,}79 + 0{,}008\ a$, so dass wir 4,8 als den Uebergangspunkt der Metalloxyde bezeichnen können. Um die Uebergangspunkte für die verschiedenen Verbindungsklassen zusammenzustellen, so sind sie für die Verbindungen von 1 Mischungsgewicht Metall mit 1 Mischungsgewicht

Sauerstoff	$4{,}79 + 0{,}016\ a$
Jod	$7{,}92 - 0{,}035\ a$
Brom	$5{,}34 - 0{,}008\ a$
Chlor	$3{,}33$.

Betrachten wir den Uebergangspunkt bei den Oxyden, so sehen wir, dass er mit der Gränze zwischen den sogenannten leichten und schweren Metallen zusammenfällt, welche bisher nur ungefähr und gewissermassen willkührlich bestimmt war, indem zwar die Eintheilung durch das verschiedene Verhalten beider Arten von Metallen angedeutet, die Gränze aber keineswegs durch ein bestimmtes Merkmal festgesetzt war. Dass also alle leichten Metalle ein geringeres specifisches Gewicht haben als ihre Oxyde, die schweren ein umgekehrtes Verfahren befolgen, ist ein Hauptunterscheidungszeichen zwischen beiden Abtheilungen.

Wenn in einer Klasse von Verbindungen (wie z. B. bei den Chloriden) das Metall in Hinsicht auf Dichtigkeit sich immer indifferent zeigt ($y = 1$ ist), so kann es, da es überhaupt keinen ändernden Einfluss auf die Dichtigkeit der Verbindung hat, auch keinen auf den Ausdruck für den Uebergangspunkt haben, und dieser ist alsdann allein von dem Einflusse des negativen, constanten Bestandtheils bedingt, und selbst eine constante Grösse.

Um zu sehen, wann die kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Salze specifisch schwerer, wann specifisch leichter sind als die Metalle, aus deren Oxyd ihre Basis besteht, finden wir aus IX, X und XI als Uebergangspunkt

für die kohlensauren Salze die Dichtigkeit $2{,}71 + 0{,}021\ a$;
- - schwefelsauren - - - $2{,}72 + 0{,}056\ a$;
- - salpetersauren - - - $2{,}31 + 0{,}021\ a$.

Will man aber wissen, wie schwer ein Oxyd sein müsse, um mit gleichviel Mischungsgewicht Säure ein Salz zu bilden, welches dem Oxyd an specifischer Schwere gleichkomme, so geben uns die Formeln VI, VII, VIII als die Uebergangspunkte

für die kohlensauren Salze die Dichtigkeit $1{,}30 + 0{,}031\ a$;
- - schwefelsauren - - - $1{,}77 + 0{,}019\ a$;
- - salpetersauren - - - $1{,}54 + 0{,}017\ a$;

und auch hier wieder ist das Salz specifisch leichter als das Oxyd, wenn dies letztere eine grössere Dichtigkeit hat als die zugehörige von den eben aufgestellten, und umgekehrt.

Selten hat ein Oxyd ein so geringes specifisches Gewicht, wie die zuletzt gegebenen Zahlen, und deshalb sind im Allgemeinen die kohlensauren und salpetersauren Salze leichter als die Oxyde, aus denen sie entstehen.

Bei der Berechnung einer Verbindung nach der Formel $D = \frac{A\,x + a\,y}{V + v}$ hat das specifische Gewicht des Metalls (in v) zwar einen Einfluss auf die Dichtigkeit der Verbindung; dieser Einfluss ist aber nur mehr oder weniger gering, je nach der Grösse V. Man kann deshalb auch umgekehrt nicht

mit grosser Sicherheit aus der Dichtigkeit einer Metallverbindung auf das spec. Gew. des Metalls schliessen, indem man in der Formel $D = \frac{Ax + ay}{V + \frac{a}{s}}$ s unbekannt setzt, wo $s = \frac{aD}{Ax + ay - DV}$ folgt. Welche Abweichungen sich ergeben, wenn man s auf diese Art aus verschiedenen Verbindungsarten sucht, ersehen wir aus Folgendem. Man findet:

aus der Dichtigkeit			die Dichtigkeit	
von	beobachtet durch	=	von	=
Thonerde	Royer und Dumas	4,15	Aluminium	1,61
Bittererde	Karsten	3,20	Magnium	0,89
Süsserde	Ekeberg	2,97	Glycium	0,93
Kalkerde	Karsten	3,16	Calcium	1,15
Yttererde	Ekeberg	4,84	Yttrium	3,82
Strontian	Karsten	3,93	Strontium	2,37
Baryt	Karsten	4,73	Baryum	3,60

Ganz anders stellen sich viele dieser specifischen Gewichte heraus, wenn man sie, mit Zuhülfeziehung der in X gegebenen x, y, z aus den schwefelsauren Salzen, nach den Dichtigkeitsbestimmungen von Karsten, berechnet. Dann findet man

aus der Dichtigkeit		aus der Dichtigkeit	
von	=	von	=
schwefelsaurer Thonerde	2,74	Aluminium	1,50
— Bittererde	2,61	Magnium	1,09
— Kalkerde	2,93	Calcium	2,13
schwefelsaurem Strontian	3,59	Strontium	3,35
— Baryt	4,20	Baryum	5,50

So stark differiren die aus verschiedenen Verbindungen gefundenen spec. Gewichte desselben Metalls. Um sich aber doch eine annähernd richtige Idee von der noch unbekannten Dichtigkeit der letzten fünf Metalle machen zu können (denn einige ungefähre Angaben über Strontium und Baryum sind zu unsicher, als dass man sie berücksichtigen dürfte), kann man aus den Berechnungen nach den Oxyden und den schwefelsauren Salzen das Mittel nehmen.

Zur Controlle sind nun in Folgendem aus diesen Mitteln nach den oben gegebenen Formeln die Dichtigkeiten einiger Verbindungen berechnet, und mit den durch Versuche gefundenen verglichen.

Sauerstoff und	beob.	ber.
Aluminium	4,15	4,11
Magnium	3,20	3,38
Calcium	3,16	3,71
Strontium	3,93	4,30
Baryum	4,73	5,29

Schwefelsäure und	beob.	ber.
Thonerde	2,74	2,75
Bittererde	2,61	2,57
Kalkerde	2,93	2,80
Strontian	3,59	3,33
Baryt	4,20	4,04

Chlor und	beob.	ber.
Calcium	2,04	2,79
Strontium	2,80	3,15
Baryum	3,70	3,77

Kohlensäure und	beob.	ber.
Kalkerde	2,70	2,81
Strontian	3,62	3,43
Baryt	4,30	4,28

Salpetersäure und	beob.	ber.
Strontian	2,89	2,84
Baryt	3,18	3,37

Diese Vergleichung zeigt, dass, wenn auch die gefundenen specifischen Gewichte von Magnium, Calcium, Strontium und Baryum nicht als genau anzusehen sind, doch die Atomvolumina der beiden ersteren und der beiden letzteren unter einander gleich sind. (*Pogg. Ann. XLVII. S.* 133—153.)

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, von Dr. Fr. Schulze.*

Die Bestimmung der Phosphorsäure bei agronomischen Untersuchungen, wie bei Analysen von Ackererden, Mergeln, Moders, Pflanzenaschen u. s. w., hatte bisher besonders darum so grosse Schwierigkeiten, weil man in den angeführten Fällen denselben in ihren Verbindungen mit Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde zugleich begegnet. Eine leichte und sichere Me-

* Die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds in Essigsäure und essigsauren Natron ist bereits von Wackenroder, C. 1838. S. 674, als brauchbar zu quantitativer Bestimmung der Phosphorsäure bezeichnet worden.

Anm. der Red.

thode ihrer Bestimmung ist um so wichtiger, je bedeutender die Rolle, die sie für die Ernährung der Pflanzen spielt. Die Methode des Verf. gründet sich hauptsächlich auf folgende Beobachtungen: Die phosphorsaure Kalkerde und die phosphorsaure Magnesia sind in Essigsäure löslich; dagegen das phosphorsaure Eisenoxyd und die phosphorsaure Thonerde in derselben Säure unlöslich. Aus einer Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia in Essigsäure wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder essigsaurer Thonerde, die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde vollständig gefällt. — In dem mit Salzsäure bereiteten sauren Extract der Ackererden ist gewöhnlich viel mehr Eisenoxyd und Thonerde, als der Quantität der Phosphorsäure entspricht. Wenn man daher in dem sauren Extract, nachdem alles Eisen auf die höchste Oxydationsstufe gebracht, die Säure durch Ammoniak übersättigt, und so Eisenoxyd, Thonerde und die phosphorsauren Verbindungen gefällt hat, so wird bei nachherigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure und nach Erwärmung des Gemenges sämmtliche Phosphorsäure, mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden, ungelöst bleiben, während alles Uebrige sich auflöst. Durch das verschiedene Verhalten des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde zu einer Kaliauflösung ist die Möglichkeit gegeben, die quantitative Bestimmung vollständig zu machen, vorausgesetzt, dass über die Zusammensetzung jener Verbindungen das Nähere ermittelt sein wird.

Die Unauflöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds und die Auflöslichkeit des entsprechenden Oxydulsalzes, im frischgefällten Zustande beider, in Essigsäure giebt ferner ein vortreffliches Mittel an die Hand, beide Oxydationsstufen von einander zu trennen. Man braucht nur die Auflösung derselben in Salzsäure mit der geeigneten Quantität einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu mengen, Essigsäure und Ammoniak in den geeigneten Verhältnissen hinzuzusetzen, zu filtriren und, nachdem das Eisen in der filtrirten Flüssigkeit in phosphorsaures Eisenoxyd umgewandelt, seine Quantität mit der auf dem Filter befindlichen zu vergleichen.

Bei der Analyse von Pflanzenaschen begegnen uns mancherlei Fälle, wo man von den obigen Principien Gebrauch machen kann. *(Journ. für prakt. Chem. XXI, S.* 387 — 389.)

Ueber eine myrrhenähnliche Substanz, von Planche.

Der Verf. fand diese Substanz, welche er Myrrhoide nennt, in einer alten Droguensammlung als reinste Myrrhe, der sie allerdings im Aeussern

völlig ähnlich ist. Sie bildet unregelmässige Thränen, theils warzig oder gestreift, undurchsichtig, braungelb, mit graulichem Staube bedeckt, theils braunroth, durchscheinend, glätter und von glasigem Bruche. Der Geruch der Myrrhe fehlt gänzlich, lässt sich wenigstens bei Stücken, welche ihn durch lange Nachbarschaft ächter Myrrhe angenommen haben sollten, durch blosse Eintauchung in verdünnten Alkohol entfernen. Der Geschmack ist bitter, unangenehm scharf pfefferartig, lange andauernd. Das Pulver ist gelblichweiss, geruchlos.

Wasser löst die Substanz klar und fast ohne Farbe auf, die Lösung setzt jedoch in der Ruhe etwa 3 p. c. einer nicht wieder in Wasser löslichen gelben, weichen Substanz ab. — Als man das Pulver mit seinem doppelten Gewichte Wasser zusammenrieb und die erhaltenen gleichmässigen, schleimigen Gemenge unter stetem Reiben mit circa 30 Th. kalten Wassers verdünnte, erhielt man eine fast durchsichtige, wenig gefärbte Flüssigkeit, aus der sich langsam in öligen Tropfen ein flüssiges Harz zu Boden senkte, während eine äusserst leichte, sehr voluminöse Substanz, dem Traganthschleim ähnlich, suspendirt blieb. Die Lösung ist übrigens sehr bitter und scharf, sie röthet Lackmus merklich; durch Alkohol wird sie in weissen Flocken gefällt und vollständig geklärt; in der Wärme und im Sonnenlichte wird sie trübe. Beim Abdampfen hinterlässt sie eine gelbe, durchscheinende, in kaltem Wasser wieder vollständig lösliche Substanz (unreines Myrrhoidin). — Das erwähnte weiche Harz ist ein Hydrat, in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol löslich, von dem Geschmacke des Myrrhoids. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; beim Abdampfen scheidet sie das Harz wieder in öligen Tropfen ab. In Aether löst sich das Harz nicht. Der Verf. scheint es für Myrrhoidinhydrat zu halten.

Die durch dreimaliges Auskochen der gepulverten Substanz erhaltene Tinktur ist klar, setzt beim Erkalten nichts ab, giebt beim Abdampfen einen gelben, sehr bittern und scharfen, federziehenden, schmelzbaren, aber nicht entzündlichen Rückstand von Terpenthinconsistenz, welcher eine andere Bitterkeit als die der Myrrhe besitzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist (Myrrhoidin). — Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand des Myrrhoids löste sich in Wasser vollkommen auf; beim Verdampfen hinterliess die Lösung eine fade, gummiartige Substanz, welche mit Wasser einen etwas weniger consistenten Schleim als *G. arab.* bildete (bei ächter Myrrhe findet das Gegentheil statt). Dieses Gummi beträgt 88 — 90 p. c. der ganzen Substanz, das Myrrhoidin 10 p. c. Das wässrige Extract des Myrrhoids enthält nur 7 p. c. Myrrhoidin.

Aether zieht in der Kälte Spuren einer öligen, Papier befleckenden,

aber auch harzähnlichen Substanz aus, welche sich aber auch in Wasser klar auflöst. Also wieder Myrrhodin.

Das durch Alkohol dargestellte Myrrhoidin ist dem *Gummi arabicum* ähnlich, von bitterem und scharfem Geschmack; es ist gleich leicht in W., Alkohol und Aether löslich, auch im Terpentinöl. Olivenöl nimmt selbst in der Wärme nicht einmal den Geschmack an. Papier wird vom Myrrhoidin befleckt; das M. bildet auf geleimtem Papiere einen glänzenden firnissartigen Ueberzug. In der Wärme schmilzt das Myrrhoidin. Die wässrige Lösung ist neutral, sie wird von bas. essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber, Kupfervitriol, Zinnchlorür nicht, vom Eisenvitriol kaum getrübt. Gallustinctur und reiner Gerbstoff geben weisse, in Alkohol lösliche Niederschläge. — In Aetzkali und Aetzammoniak löst sich das Myrrhoidin auf, die Lösung wird durch Salpetersäure grün. Salzsäure löst es mit weingelber, später brauner Farbe unter aromatischem Geruche auf. Wasser fällt diese Lösung in zähen Filamenten, welche Geschmack und Löslichkeit in Alkohol des Myrrhoidins zeigen, aber die Neigung zur Hydratbildung dergestalt verloren haben, dass die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt wird. Reine conc. Schwefelsäure löst das Myrrhoidin ohne Entwicklung schwefliger Säure mit der Farbe des Perubalsams auf; durch Verdünnung mit Wasser wird die Flüssigkeit schmutzigweiss und setzt gleichgefärbte Flocken ab. Kalte Salpetersäure löst das Myrrhoidin ebenfalls ruhig auf; die gelbe Lösung wird durch wenig Wasser trübe, durch mehr wieder klar, von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird sie nicht verändert. (*J. de Pharm.* 1840. *Aout. p.* 501 — 509.)

Ueber Guarana und Guaranin (= Coffein), von Berthemot und Dechastelus. *

Als Hauptresultat dieser Arbeit muss angesehen werden, dass das von Th. Martius entdeckte, von Trommsdorff untersuchte Guaranin nichts anders ist, als Coffein. Aus den unmittelbar folgenden Analysen von Martius wird man jedoch sehen, dass derselbe bereits vorher diese Identität durch die Elementaranalyse erkannt hatte. Aeussere Umstände hatten ihn bis jetzt noch nicht veranlasst, diese Bemerkung zu veröffentlichen. — Als

* Die naturhistorische Notiz von Virey über dieses aus dem Samen der *Paullinia sorbilis* durch Zerquetschung, theilweise Röstung und Anknetung mit W. zu Kuchen bereitete tonische Gewürz der Guarani-Indianer am Ufer des Uruguay übergehen wir, da sie nur das durch Martius Bekannte giebt. In Betreff der frühern Arbeiten von Th. Martius und Trommsdorff über Guarana und Guaranin verweisen wir auf C. 1831. S. 740 — 747.

allgemeines Resultat der von den Verf. über die Zusammensetzung des Guaranin (der ganze geröstete Samen der *Paullinia sorbilis*) ergiebt sich, dass dasselbe enthält: Faser, Gummi, Stärkmehl, ein grünliches fettes Oel, Gerbsäure (Eisen grün fällend) und Coffein. Letztere beide sind zu einer an sich in Wasser und Aether löslichen, auch aus diesen Auszügen des Guarana von selbst krystallisirenden Verbindung vereinigt, die aber bei längerer Einwirkung der Luft, durch Abdampfen (auch z. Th. durch das Rösten bei Bereitung des Guarana selbst) in eine unlösliche, nicht mehr krystallisirbare, harzige Form übergeht. Durch Alkohol allein lässt sich das gerbsaure Coffein vollständig ausziehen und dann durch Behandlung mit Kalk oder Bleioxydhydrat zerlegen.

Durch kaltes Wasser wird das Guarana bei kurzer Berührung nicht sichtlich verändert; durch längere Maceration wird eine Art von Schimmelbildung begleiteter Gährung eingeleitet. Wiederholte Infusion mit concentrirtem Wasser giebt bräunlichgelbe, sauer reagirende, durch Leimlösung fällbare, Eisensalze grünende Flüssigkeiten. Durch Abdampfung erhält man ein dunkles Extract, welches beim Wiederauflösen ein röthliches, durch Behandlung mit Thierkohle ziemlich weiss werdendes, krystallinisches Pulver hinterlässt. Die Lösung enthält Gummi. — Der durch kaltes Wasser erschöpfte Rückstand quillt mit heissem Wasser bedeutend auf und giebt viel Stärkmehl zu erkennen.

Durch wiederholte Infusion mit heissem Alkohol entzieht man dem Guarana Fett, welches sich bei Destillation der Flüssigkeit abscheidet, und ein beim Abdampfen zurückbleibendes röthliches Extract, welches sich nur z. Th. in Wasser löst. Die Lösung verhält sich wie das wässrige Infusum; auch sie setzt ein krystallinisches, in Wasser und kochendem Aether lösliches Pulver ab. Der unlösliche Theil ist ziegelroth, wird beim Austrocknen braunroth und harzartig, löst sich kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Kalilauge und concentrirten Säuren. Die alkoholische Lösung dieser Substanz giebt die Reactionen des Gerbstoffs. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat erhält man einen röthlichen Niederschlag, der den Gerbstoff enthält; das Filtrat scheidet beim Abdampfen etwas Oel ab und giebt dann einen krystallinischen Rückstand.

Aether zieht zunächst ein grünlich-gelbes Oel aus. Kochender Aether giebt blassbraune Tincturen, welche ein Extract hinterlassen, das sich in kaltem Aether nicht mehr vollständig löst, weil es z. Th. das Wasser desselben anzieht. Die ätherischen Lösungen sind milchig und schwer zu filtriren, sie geben einen ähnlichen Absatz, wie das wässrige Infusum. — Dieser krystallinische Absatz besteht aus Anhäufungen feiner Nadeln, welche sich wenig in kaltem, gut in heissem Wasser lösen und daraus krystallisiren.

Die Lösung reagirt sauer, färbt sich beim Abdampfen bräunlichroth und giebt ein dem alkoholischen ähnliches Extract. In Alkohol löst sich die Substanz, krystallisirt aber nicht daraus. Am besten geschieht dies aus Aether. — Der in Aether unlösliche, wie es scheint hydratisirte, Theil des ätherischen Extracts löst sich vollständig in alkoholhaltigem Wasser und krystallisirt daraus zum Theil, z. Th. scheidet er sich als zähe hydratische Masse ab. — Alle diese verschiedenen Absätze lassen sich durch Bleioxydhydrat in gerbsaures Blei und eine krystallinische Substanz zerlegen, und erscheinen daher nur als Modificationen einer Verbindung der letztern mit Gerbsäure. — Die Verbindungen der Gerbsäure mit Chinin, der Gallussäure mit Emetin, der Meconsäure mit Morphin zeigen ein ähnliches Unlöslichwerden und färben sich ähnlich beim Abdampfen ihrer Lösungen u. s. w. Merkwürdig ist die so leichte directe Ausziehbarkeit des gerbsauren Salzes (eines Bitannats) aus dem Guarana; sie scheint auf stark basische Natur des Guaranins zu deuten — aber, abgeschieden, vermag sich dasselbe nicht mit andern Säuren zu verbinden.

Um das Guaranin oder Coffein darzustellen, kocht man das gepulverte Guarana wiederholt mit Alkohol aus, fällt die vereinigten Auszüge durch Kalkmilch oder Bleioxydhydrat, lässt absetzen, decantirt, wäscht mit kochendem Alkohol aus, destillirt die vereinigten Flüssigkeiten, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt das Oel ab und lässt krystallisiren. Durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle reinigt man das Produkt. Zuweilen vorhandene Spuren von Kupfer, welche eine grünliche Färbung bedingen, nimmt man durch etwas Salzsäure weg. — Das so erhaltene Guaranin hat alle Eigenschaften des Coffeins. Eine Analyse gab 49,62 C und 5,57 H. — Merkwürdig ist das Vorkommen des Coffeins in drei Pflanzen verschiedener Familien, dem Caffee *(Rubiac.)*, dem Thee *(Camelliac.)* und der *Paullinia sorbilis (Sapindac.)*. *(J. de Pharm.* 1840. *Aout. p.* 518—531.)

Th. Martius hat im Juni 1837 gefunden, dass das krystallisirte Guaranin bei 100° 1 Aeq. Wasser (8 p. ●) verliert. Das sublimirte Guaranin, in Gestalt eines feinen Schnees, besteht aus:

	Martius		Jobst*				
C	49,471	49,887	49,926	50,595	8 =	611,48	49,80
H	5,135	5,144	5,197	5,272	10 =	62,39	5,08
N	29,348	29,084	—	—	4 =	354,08	28,83
O	—	—	—	—	2 =	200,00	16,29
						1227,95	100,00

also $C_8 H_{10} N_4 O_2$ + aq, wie das Coffeïn. *(Ann. d. Ph. XXXVI. S.* 93—95.)

* In Liebig's Laboratorium ausgeführt.

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Phosphorbereitung aus Knochen, von Leykauf. Bekanntlich entbinden sich bei der ersten Destillation des Phosphors aus saurem phosphorsauren Kalk viele Gase, welche Phosphor enthalten. Diese Gase sind anfangs Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserdampf, endlich aber Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich an der Luft entzündet und verbrennt. Durch diesen Verbrennungsprocess geht viel Phosphor verloren. Man kann diesem Uebelstand theilweise vorbeugen, wenn man das Gemenge von saurem phosphorsauren Kalk und Kohle (einige Antheile Schwefelsäure eingerechnet) stark erhitzt, ehe man es destillirt. Gewöhnlich geschieht dies in einem kupfernen Kessel, in welchem die Masse so lange erhitzt wird, bis der Boden des Kessels roth glüht. Diese Temperatur reicht wohl hin, das Gemenge, wo es an dem Kessel anliegt, beinahe wasserfrei zu machen, aber das übrige enthält dann noch sehr viel Wasser (10—15 p. c.); daher muss, während der Kessel am Boden roth glüht, fleissig umgerührt werden, so dass es durchaus trocken wird und dann einzelne Klümpchen bildet. Gleich darauf muss man es in die Retorte bringen und den Phosphor überdestilliren. Am vortheilhaftesten wäre es, den sauren phosphorsauren Kalk nur mit sehr wenig Kohle (etwa 1 p. c.) zu vermischen, dann durch Glühen wasser- und schwefelsäurefrei zu machen und dann erst die übrige gut ausgeglühte Kohle zuzugeben. Gewöhnlich rechnet man auf 1 Theil sauren phosphorsauren Kalk im trocknen Zustande $\frac{1}{4}$ Kohle, was hinreicht, wenn die Kohle sorgfältig ausgeglüht war. Ist dies aber nicht der Fall, so muss man $\frac{1}{16}$ Kohle mehr nehmen (also $\frac{5}{16}$). In jedem Falle ist die Vorsicht zu gebrauchen, auf das Gemisch in die Destillationsretorten noch grob gestossene Kohle zu streuen, damit die Phosphoroxydtheile, welche mit dem Phosphor zugleich entstehen, zersetzt werden. *(J. f. pr. Ch. XXI. S.* 317—319.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



19. Decbr. 1840. №. 55.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig und *Dr.* E. Winkler.

INHALT. Ueber das Terpentinöl, von Deville. — Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen, von J. F. Daniell. — Ueber Bergamottöl, von Soubeiran und Capitaine.

Kl. Mitth. Chlorkalk und Schwefel.

Ueber das Terpentinöl, von Deville.

Der Verf. bestätigt im Allgemeinen die Resultate von Soubeiran und Capitaine, bedient sich jedoch etwas anderer Benennungen: das in dem festen Kampher enthaltene Oel nennt er Camphen, das daraus abgeschiedene Camphilen, das in dem flüssigen Kampher enthaltene Tereben, das daraus abgeschiedene Terebilen. Das Tereben entsteht nach ihm auch durch Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure, und daneben ein drittes isomeres Oel, das Colophen, welches aus seiner salzsauren Verbindung als Colophilen abgeschieden wird. Der Verf. endigt also alle primären Modificationen in en, die secundären in ilen.

Tereben. Die salzsaure Verbindung desselben entsteht bekanntlich als flüssiges Nebenprodukt bei Behandlung des Terpentinöls mit Salzsäuregas. In grösserer Menge erhält man es, wenn man Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure langsam in einem Destillationsapparate mengt. Die Reactionshitze reicht hin, um das Tereben überzutreiben (zuweilen selbst die Dämpfe zu entzünden); später erhitzt man, um alles unter 200° Uebergehende zu sammeln; weiterhin geht Colophen über. Es entwickelt sich dabei viel schweflige Säure. — Das erste Produkt wird nochmals mit Schwefelsäure behandelt, dann durch kohlensaures Kali von schwefliger Säure, durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Das einzige Zeichen, dass die Umwandlung des Terpentinöls in Tereben vollendet ist, ist das Verschwinden der Drehungskraft auf polarisirtes Licht. — Durch Destillation des flüssigen salzsauren Terebens mit Kalk kann man kein reines Produkt erhalten, 1) weil die flüssige Ver-

bindung stets Antheile der festen enthält; 2) weil man die Verwandlung des Terebens durch die Wirkung des Kalks in der Hitze in Terebilen nicht wird vermeiden können.

Das Tereben riecht angenehm, thymianartig, hat denselben Kochpunkt, wie das Terpentinöl, ein spec. Gew. = 0,864 bei 8°; das spec. Gew. des Dampfs ist = 4,812; die Zusammensetzung 88,5 C + 11,5 H, wie das Terpentinöl; die Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ist Null. Behandelt man es direct mit Salzsäuregas, so erhält man eine flüssige Verbindung, von einem spec. Gew. = 0,902 bei 20°, welche 10,7 H, 78,3 C, 11,0 Cl enthält, also = $C_{20}H_{32}$ + ClH. Die doppelte Menge Salzsäure ist in der durch Behandlung des Terpentinöls selbst mit Salzsäuregas sich bildenden flüssigen Verbindung enthalten. Der Verf. ist geneigt zu glauben, dass diese Verbindung ihr hohes spec. Gewicht und ihre Drehungskraft nur einem sehr grossen Gehalte an der festen Verbindung (über 50 p.c.) verdankt. Er hat durch mehrmalige rasche Destillation einer bei Behandlung des Terpentinöls mit Salzsäure bei — 15° entstandenen flüssigen Verbindung circa 30 p. c. festen Kampher abgeschieden; und die von Soubeiran und Capitaine untersuchte flüssige Verbindung war nur auf — 10° erkältet worden. — Ganz ähnlich verhalten sich die Verbindungen des Terebens mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Die direct aus Tereben gebildete bromwasserstoffsaure Verbindung ist eine farblose, schwach kampherartig riechende Flüssigkeit von 1,02 spec. Gew. und ohne Rotationsvermögen. Sie enthält 9,5 H, 68,6 C, 12,9 Br.; ist also = $C_{20}H_{32}$ + BrH. Die aus dem Terpentinöl dargestellte Verbindung enthält stets grosse Antheile der festen, und ausserdem Bromtereben, wegen des im Bromwasserstoffgase (welches man sehr rein bei Behandlung von Terpentinöl oder Tereben mit unzureichenden Mengen von Brom erhält) oft enthaltenen freien Broms. Sie enthält 38,4 p. c. Brom, hat ein spec. Gew. = 1,279 bei 21° und ein gewisses Rotationsvermögen, wegen des Gehaltes an der Camphenverbindung. — Durch Behandlung des Terebens mit Jodwasserstoffgas (welches man sehr regelmässig entwickelt, wenn man in flüssige Hydriodsäure Jod und Phosphor, ersteres im geringen Ueberschusse, einträgt; die beim Apparate vorhandenen Korke müssen aber durch Eintauchen in Cautschuklösung vor der Einwirkung des Gases geschützt werden) erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, welcher man das überschüssige Jod durch Alkohol, Quecksilber und dergl. entziehen und so eine farblose, an der Luft schnell wieder roth werdende Flüssigkeit von 1,084 spec. Gew. bei 21° erhalten kann, welche 8,2 H, 60,8 C, 31,0 J enthält, also = $C_{20}H_{3,2}$ + J H ist. Durch unmittelbare Behandlung von Terpentinöl mit Jodwasserstoff entsteht ebenfalls eine feste und eine flüssige Verbindung, beide können aber nicht getrennt werden.

Leitet man Chlorgas in Tereben, so erhält man, obgleich Anfangs die Reaction lebhaft ist, doch erst nach längerer Zeit unter sehr bedeutender Salzsäureentwicklung eine zähe, farblose, nach Verjagung des Chlorüberschusses eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 1,36 spec. Gew. bei 15°; ohne Rotationsvermögen. Dieses Chlortereben enthält 4,7 H, 44,3 C, 51,0 Cl = C_{20} H_{24} Cl_8. Erwärmt man es bei steigender Temperatur, so wird es schwarz, entwickelt eine farblose, bei schneller Erhitzung jedoch erst rosenrothe, dann blaue, zuletzt schwärzliche Flüssigkeit und hinterlässt Kohle. Das Destillat besteht aus Chlortereben, salzsaurem Tereben und einer neuen Verbindung, dem Monochlortereben, welches man rein erhält, wenn man die Destillation unter kalihaltigem Wasser vornimmt und das Destillat durch Chlorcalcium trocknet. Diese Verbindung enthält 6,8 H, 59,1 C, 34,1 Cl, ist also = C_{20} H_{28} Cl_4. — Brom giebt mit Tereben unter Bromwasserstoffentwicklung eine rothe, durch Thierkohle ziemlich farblos werdende Flüss. von 1,978 spec. Gew. bei 20°, welche 2,9 H, 27,7 C und 69,4 Br enthält, also = C_{20} H_{24} Br_8 ist. In der Hitze verhält sich dieses Bromtereben ähnlich, wie das Chlortereben. — Mit Jod erhitzt sich das Tereben, und bei Ueberschuss des letztern erhält man eine dunkelgrüne undurchsichtige Flüssigkeit, ohne Absatz von Kohle oder Entwicklung von Jodwasserstoff. Erhitzt man mit Jodüberschuss, so erscheint Jodwasserstoffgas, und es destillirt neben Jod eine sehr zähe, veränderliche, in Berührung mit Kali seine schwarze Farbe verlierende Flüssigkeit über.

Das Tereben scheint unter ähnlichen Umständen, wie das Terpentinöl, kein Hydrat zu bilden; wenigstens geschieht dies nicht bei monatelangem Stehen mit Wasser. — Der Verf. bemerkt selbst, dass die von ihm angenommene Identität des Terebens mit der im flüssigen Terpentinölkampher enthaltenen Verbindung allerdings nicht direct bewiesen, aber bei der völligen Analogie der Bildung und der Gleichheit aller Eigenschaften mehr als wahrscheinlich sei.

Camphen ist in dem festen künstlichen Terpentinölkampher enthalten; es lässt sich nicht mit Gewissheit ermitteln, ob es dem unveränderten Terpentinöl identisch ist, da man es nicht ohne Veränderung abscheiden kann. — Eigenschaften und Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Camphens sind hinlänglich bekannt. Salpetersäure verwandelt dasselbe schwierig in einen weissen, krystallisirbaren, mit Basen gelbe Verbindungen gebenden Körper. — Bromwasserstoffsaures Camphen wird erhalten, wenn man die durch Behandlung von Terpentinöl mit Bromwasserstoffgas erzeugte braune rauchende Flüssigkeit durch Erwärmung von Säureüberschuss befreit und bei einer Temperatur unter 0° krystallisiren lässt, die angeschossenen Krystalle aber aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist der

salzsauren völlig ähnlich, besteht auch aus 7,95 H, 56,06 C, 35,99 Br — C_{20} H_{32}, Cl_2 H_2. Ihre alkoholische Lösung wird an der Luft roth durch frei werdendes Brom. Das Rotationsvermögen entspricht dem des Terpentinöls. — Jodwasserstoffsaures Camphen erhält man nicht rein. Die durch Behandlung von Terpentinöl mit Jodwasserstoff entstehende dunkelrothe, schwere, rauchende Flüssigkeit setzt auch nach Behandlung mit Kreide und Chlorcalcium in der Kälte keine Krystalle ab; durch Aetzkali, schwachen Alkohol u. s. w. kann man sie, unter Erhitzung von 2 — 3 p. c. überschüssigen Jods, entfärben. Sie enthält dann 6,45 H, 46,18 C, 47,37 J = C_{20} H_{32}, J_2 H_2. An der Luft absorbirt sie Sauerstoff, wird schwarz und setzt Jod ab; in der Wärme zersetzt sie sich sehr schnell. Das spec. Gew. ist 1,509 bei 15°; das Rotationsvermögen kann wegen des schnellen Undurchsichtigwerdens an der Luft nicht exact beobachtet werden. Diese Flüssigkeit ist offenbar ein Gemenge von jodwasserstoffsaurem Camphen und jodwasserstoffs. Tereben.

Chlor wirkt auf chlorwasserstoffs. Camphen sehr langsam ein; indessen erhält man doch zuletzt, fast ohne Salzsäureentwicklung, eine durch Chlorüberschuss gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich jedoch äusserst leicht in einen schwach nach Reinetten riechenden krystallisirbaren Körper unter sehr lebhafter Chlor- und Salzsäureentwicklung verändert. Dieser feste Körper, das Chlorcamphen, besteht aus 4,80 H, 44,26 C, 50,94 Cl = C_{20} H_{24} Cl_8. Die Flüssigkeit, aus welcher das Chlorcamphen entstand, ist jedenfalls = C_{20} H_{24} Cl_8 + x Cl H. Das spec. Gew. des Chlorcamphens ist = 1,5 bei 8°, die Rotation = 0. Die Verbindung schmilzt bei 110 — 115°, ist nicht flüchtig, sondern zersetzt sich in der Hitze; es entwickelt sich Salzsäure, Kohle wird zersetzt und man erhält ein Destillat, welches enthält: Mechanisch übergerissenes Chlorcamphen, ein Gemenge von chlorwasserstoffs. Camphen und einer Verbindung C_{20} H_{28} Cl_4, ferner Chlortereben, Monochlortereben und chlorwasserstoffs. Tereben. - Das Camphen geht also hier z. Th. in Tereben über.*

Terpentinöl absorbirt Chlor unter Erhitzung und Salzsäureentwicklung; bei gehöriger Vorsicht erhält man zuletzt eine zähe, farblose, bittersüss schmeckende, kampherartig riechende Flüssigkeit, welche 4,78 H, 44,34 C und 50,88 Cl enthält, also dem Chlortereben und Chlorcamphen isomerisch ist. Sie hat ein spec. Gew. = 1,36, wie Chlortereben, aber merkwürdiger-

* Auf natürlichen Kampher wirkt Chlor so ein, dass eine Flüssigkeit von der Schwere des Wassers und einem nicht unbeträchtlichen Rotationsvermögen nach Rechts entsteht, welche aber sehr leicht ihren Chlorgehalt lebhaft entwickelt und reinen Kampher zurücklässt.

weise ein Rotationsvermögen von 3° nach Rechts, bei 78 Millim. Dicke. In der Hitze verhält sie sich wie ein Gemenge von Chlorcamphen und Chlortereben; in den Produkten herrschen die flüssigen Terebenverbindungen beträchtlich vor, daher die Gesammtmasse flüssig erscheint. — Kochende Salpetersäure wirkt nur schwierig auf diese Chlorverbindung; Anfangs destillirt fester und flüssiger Kampher über, und nur zuletzt wird ein Theil in jener farblosen, mit Basen gelbe Verbindungen gebenden Krystalle verändert; in der Säure löst sich ein harzartiges Produkt auf.

Brom giebt mit Terpentinöl unter Bromwasserstoffentwicklung und Erhitzung eine dunkelrothe, schwere, zähe, rauchende Flüssigkeit; durch successive Behandlung mit Thierkohle, Kreide und Chlorcalcium erhält man zuletzt ein Produkt von 1,97 spec. Gewicht und derselben Zusammensetzung wie Bromtereben, nämlich 3,00 H, 27,93 C, 69,07 Br. Die Flüss. lenkt die Polarisationsebene ebenfalls nach Rechts ab.

Jod wirkt auf Terpentinöl gerade wie auf Tereben. — Fluorwasserstoff scheint nicht auf Terpentinöl zu wirken*, eben so wenig Fluorsiliciumwasserstoff. — Eisessig verbindet sich nicht mit Terpentinöl, jedoch mengen sich beide in der Wärme. Destillirt man Terpentinöl mit schwefels. und essigs. Kali, so gehen Essigsäure, schweflige Säure, Tereben und Colophon über. — Glasige Phosphorsäure färbt sich zwar blassroth mit Terpentinöl, scheint aber nur wenig einzuwirken. — Conc. Salpetersäure erhitzt sich bekanntlich mit Terpentinöl bis zur Entzündung. Unter den Zersetzungsprodukten fand der Verf. Essigsäure. Sehr verdünnte Salpetersäure verharzt das Terpentinöl durch anhaltendes Kochen; das gelbe Harz scheint mit Basen Salze zu bilden und Ameisensäure zu enthalten; während seiner Bildung entwickelt sich Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd. — Salpetrigs. Gas verwandelt Terpentinöl in eine schwärzliche, brüchige Harzmasse; zugleich destillirt ein rothes, zugleich nach Terpentin und bittern Mandeln riechendes Oel über. — Kohlensäuregas wirkt in der Kälte nicht auf Terpentinöl; aber in der Hitze wirken Terpentinöldampf und Kohlensäure so aufeinander, dass Wasser, Kohlenoxyd, Brenzöl und eine dem Aceton ähnliche nur aus C und H bestehende Flüss. gebildet wird. — Kali verbindet sich nicht mit Terpentinöl. Destillirt man jedoch letzteres über Aetzkali, so bleibt stets ein flockiger, schwärzlicher Rückstand. — Von der Einwirkung der Schwefelsäure (wasserfreie scheint nicht anders, als das Hydrat zu wirken) ist bereits beim Tereben gesprochen worden. Der Verf. erwähnt hier folgende Methode als die ergiebigste zur Terebenbereitung: Man mengt Terpentinöl in einem kalt gehaltenen Ballon mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichts Schwefelsäure, schüttelt stark um, lässt das zähe

---

* Vergl. Ramsen C. 1840. S. 806.

rothe Produkt 24 Stunden stehen, dekantirt dann den flüssigen Theil und erwärmt diesen für sich; er entwickelt schweflige Säure und bildet dann ein farbloses Gemenge von Tereben und Colophen.

Colophen heisst das Oel, welches in dem erst über 200° übergehenden Antheile der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl erhaltenen Flüssigkeit enthalten ist. Man erhält es durch weitere Erhitzung der Rückstände von der Terebenbereitung, reinigt es durch Umdestilliren von Harz, und nur, wenn es kein solches mehr enthält, durch Rectification über einer Legirung von Antimon und Kalium von Schwefel. — Es ist im durchfallenden Lichte farblos, im auffallenden dunkel indigblau; ein Dichroismus, der sich auch bei seinen Verbindungen findet. Die Lösung des gelben Colophons in Aether erscheint unter gewissen Umständen grün. — Das Colophen hat bei 9° ein spec. Gew. = 0,94; es ist dem Terpentinöl isomerisch (die Analysen geben 11,6 H, 88,4 C); es kocht bei 310 — 315°, das spec. Gew. des Dampfs wurde = 11,13 gefunden, was jedenfalls zu hoch ist. — Seine Bildung hat man sich jedenfalls so zu erklären, dass zuerst das Terpentinöl in schwefels. Camphen und schwefels. Tereben zerfällt, letzteres sich aber (wenn es überhaupt existirt) sogleich wieder in Tereben und Schwefelsäure, z. Th. aber in Schwefel, schweflige Säure, Wasser und Kohle zerlegt; auch das schwefels. Camphen zerlegt sich in etwas höherer Temperatur ähnlich, aber das Camphen geht im Moment der Abscheidung in einen isomeren Körper, das Colophen, über, welches kein Rotationsvermögen hat und dem durch Behandlung des chlorwasserstoffs. Camphens mit Aetzkalk abgeschiedenen Camphilen ähnlich riecht. — Das Colophen bildet sich auch, wenn man Colophonium über freiem Feuer schnell destillirt; zugleich entwickelt sich Wasser und Kohle wird abgeschieden. Das übergegangene Colophen ist durch aufgelöstes Colophonium gelb gefärbt, erscheint daher unter den erwähnten Umständen nicht blau, sondern grün. Durch Destillation über Antimonkalium zerstört man zwar das Colophonium und entfärbt die Flüssigkeit, zugleich aber entsteht eine kohlenreichere Verbindung, welche auch nicht abgeschieden werden kann. Destillirt man Colophonium für sich über Antimonkalium, so entwickelt sich Wasserstoff und man erhält Colophen, gemengt mit jenem kohlenreicheren Körper. — In allen diesen Fällen der Destillation des Colophoniums bildet sich neben dem Colophen noch ein demselben isomerischer, flüssiger, nur in Folge aufgelösten Colophons eine schwache Rotation nach Rechts zeigenden Körper, welcher möglicherweise Tereben sein kann. Da das Colophon aus zwei Harzen besteht, kann hiernach jedes dieser Harze als Oxydationsprodukt eines andern isomeren Oeles betrachtet werden, und liefert demnach auch bei der Destillation ein anderes Produkt — das eine, Camphenoxyd, giebt Colophen; das andere, Terebenoxyd, Tereben.

Das Colophen absorbirt Salzsäuregas unter Erhitzung, durch Behandlung mit Kreide wird jedoch die Säure wieder völlig ausgezogen. Das rohe Produkt ist indigblau. — Chlor wird von Colophen unter Erhitzung absorbirt; es entsteht ein dem Colophonium ähnliches, chlorhaltiges, krystallisirbares, gelbes, in absolutem Alkohol lösliches Harz. Behandelt man dasselbe geschmolzen weiter mit Chlorgas, so entwickelt sich viel Salzsäure und man erhält eine hellgelbe, an Alkohol noch von dem erwähnten krystallisirbaren Harze abgebende Verbindung, welche bei weiterer Erhitzung Salzsäure, Kohle, Colophen und chlorwasserstoffs. Colophen zu geben scheint.

Man sieht also, wie das Terpentinöl durch Einwirkung starker Säure und der Salzbilder in isomere Körper zerfällt* und wie sich diese durch Einwirkung der Hitze auf ihre Verbindungen wieder verändern. Man kann aber nicht einmal einen der so erhaltenen Körper aus seinen Verbindungen mit Säuren durch Behandlung mit Kalk isoliren, ohne dass er in einen andern isomeren Körper, dessen Verschiedenheit an den Eigenschaften zuweilen freilich kaum nachzuweisen ist, übergehe. Dies haben schon Soubeiran und Capitaine gezeigt. Der Verf. bildet, wie gesagt, die Endungen der auf diese Weise entstehenden secundären Produkte auf ilen. — Camphilen nennt er also das Tereben von Soubeiran und Capitaine, nämlich den Oppermann'schen durch Destillation des festen Terpentinölkamphers mit Kalk abgeschiedenen, hinreichend bekannten Körper (Dadyl Blanchet und Sells). Er bemerkt nur noch, dass dasselbe mit Jodwasserstoff eine flüssige Verbindung giebt, mit Brom fest wird, übrigens bei dem gewöhnlichen Verfahren, besonders wenn man es über Antimonkalium rectificirt, stets Colophen enthält. — Terebilen (Peucyl von Blanchet und Sell) erhielt der Verf. durch Zersetzung des jodwasserstoffs. Terebens mit Aetzkali in der Hitze und Rectification über Antimonkalium. Es hielt hartnäckig Spuren von Jod zurück; das spec. Gew. war = 0,843 bei 21°. Es bestand wie das von Soub. und Cap. aus dem chlorwasserstoffsauren Tereben isolirt aus 11,6 H, 88,4 C, und sein Dampf hatte ein spec. Gewicht = 4,767. — Durch Destillation von rohem chlorwasserstoffs. Colophen über Baryt erhielt der Verf. das Colophilen, welches den Dichroismus des Colophens nicht mehr zu besitzen scheint.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der aufgeführten Verbindungen:

---

* Selbst bei der Verharzung des Terpentinöls durch Oxydation scheint dies statt zu finden.

Substanzen.	Formeln.
Camphen oder Terpentinöl	$C_{20}\ H_{32}$
Chlorwasserstoffsaures Camphen	$C_{20}\ H_{32},\ Cl_2\ H_2$
Bromwasserstoffsaures Camphen	$C_{20}\ H_{32},\ Br_2\ H_2$
Jodwasserstoffsaures Camphen	$C_{20}\ H_{32},\ J_2\ H_2$
Chlorcamphen	$C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$
Chlorwasserstoffsaures Chlorcamphen	$C_{20}\ H_{24}\ Cl_8,\ Cl_2\ H_2$ (?)
Tereben	$C_{20}\ H_{32}$
Chlorwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}\ H_{32},\ ClH$
Doppelt chlorwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}\ H_{32},\ Cl_2\ H_2$
Bromwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}\ H_{32},\ BrH$
Doppelt bromwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}\ H_{32},\ Br_2\ H_2$
Jodwasserstoffsaures Tereben	$C_{20}\ H_{32},\ JH$
Doppelt jodwasserstoffsaures Tereben (?)	$C_{20}\ H_{32},\ J_2\ H_2$ (?)
Chlortereben	$C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$
Monochlortereben	$C_{20}\ H_{28}\ Cl_4$
Bromtereben	$C_{20}\ H_{24}\ Br_8$
Colophen	$C_{40}\ H_{64}$
Chlorcolophen (?)	$C_{40}\ H_{48}\ Cl_{16}$ (?)
Monochlorcolophen (?)	$C_{40}\ H_{56}\ Cl_8$ (?)
Comphilen	$C_{20}\ H_{32}$
Terebilen	$C_{20}\ H_{32}$
Colophilen	$C_{40}\ H_{64}$ (?)
Gechlortes Terpentinöl (Chlortereben + Chlorcamphen)	$C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$
Terpentinölbromür	$C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$
Colophonium (Terpentinöloxyd)	$C_{40}\ H_{64}\ O_4$

(Annal. de Chim. et de Phys. LXXV. 1840. *Sept. p.* 37—80.)

Spec. Gew.	Spec. Gew. des Dampfs.	Rotationsvermögen		Aggregationszustand.
		d. Verbindung	d. org. Substanz	
0,86 bei 20°	4,763	—0,43048	—0,43048	Flüssig
		—0,34072	—0,43048	Fest
		—0,2282	—0,43048	Fest
1,5097 bei 15°		—0,2236 (?)	—0,43048 ?	Flüssig
1,50 „ 8°		0	0	Fest
		0	0	Flüssig
0,[illegible]4 „ 8°	4,763	0	0	Flüssig
0,902 „ 20°		0	0	Flüssig
0,017		0	0	Flüssig
1,021 „ 24°		0	0	Flüssig
1,279 „ 21°		0	0	Flüssig
1,084 „ 21°		0	0	Flüssig
1,5097 „ 15°		0	0	Flüssig
1,360 „ 15°		0	0	Flüssig
1,137 „ 20°		0	0	Flüssig
1,975 „ 20°		0	0	Flüssig
0,939 „ 25°	9,526 (?)	0	0	Flüssig
		0	0	Fest
		0	0	Fest
		0	0	Flüssig
0,843 „ 20°	4,763	0	0	Flüssig
		0	0	Flüssig
1,360 „ 15°		+ 0,12854	+ 0,0786	Flüssig
1,978 „ 20°		+ 0,024	+ 0,08	Flüssig
		+ 0,10864	+ 0,1267	Fest

Ueber Elektrolysis secundärer Verbindungen, von J. F. Daniell.

Die folgenden, Faraday's frühere Angaben einestheils völlig bestätigenden, anderntheils aber für die Begründung der Berzelius'schen Ammoniumtheorie und der Davy'schen Theorie der Säuren äusserst wichtigen Versuche des Verf. sind mit einem Apparate angestellt, den er die doppelte Scheidewandzelle *(double diaphragm cell)* nennt. Er besteht aus zwei Zellen, welche durch zwei Glascylinder mit Hälsen am untern Ende gebildet werden, die auf den Enden einer Uförmig gebogenen, auf einem hölzernen Fuss befestigten, starken Glasröhre aufgepasst werden. Die Enden der Röhre ragen noch etwas in das Innere der Cylinder hinein, deren oberer Theil mit einer gebogenen Röhre zur Aufnahme der Gase versehen ist. Ein starker Platindraht ist in dem obern Theil einer jeden Zelle befestigt; an denselben kann im Innern der Zelle eine Elektrode von Platin oder, wenn es die Umstände erfordern, von einem andern Metall eingeschraubt werden. Die Drähte endigen ausserhalb in zwei Quecksilberschälchen, durch welche sie nach Belieben mit einer Batterie verbunden werden können. Sollen die Zellen gefüllt werden, so füllt man zuerst die Verbindungsröhre, und verschliesst die beiden Enden derselben sorgfältig mit feinen Stücken von Thierblase, so dass die Luft vollständig ausgeschlossen ist. Die Cylinder werden dann sorgfältig aufgepasst und mit der Flüssigkeit, auf die eingewirkt werden soll, gefüllt. Nach der Operation kann man den Inhalt der Cylinder leicht mit Hülfe eines kleinen Hebers von Glas abziehen. Jeder Cylinder hält ungefähr 7, die Verbindungsröhre ungefähr 2 Kubikzoll Flüssigkeit. Während des Experiments betrug die Quantität der Flüssigkeit in jeder Zelle ungefähr 4,5 Kubikzoll. Die angewandte Kraft war die einer kleinen constanten Batterie, nach Daniell's Construction, von dreissig 6 Zoll hohen Zellen, mit Röhren von porösem Töpferthon und auf die gewöhnliche Weise gefüllt.

Der Strom dieser Batterie wurde durch den eben beschriebenen, mit der zu untersuchenden Salzlösung, etwa schwefelsaurem Natron, gefüllten Apparat geleitet. Ein gewöhnlicher Voltameter, verdünnte Schwefelsäure enthaltend, wurde ebenfalls in die Kette eingeschaltet, so dass die in demselben entwickelten gemischten Gase ein genaues Maass der elektrischen Kraft waren, welche gewirkt hatte. Die in jeder Zelle des obigen Apparats entwickelten Gase, in einem gemeinschaftlichen Behälter gesammelt, waren genau der im Voltameter entwickelten Gasmenge gleich. Zahlreiche Versuche zeigten ferner, wenn man die aus den Zellen abgezogene Flüssigkeit, respective mit Säure oder Alkali, sorgfältig neutralisirte, dass die Quantität des zersetzten Salzes, wenn auch nicht ganz genau, doch sehr nahe, das Aequivalent der entwickelten Gase war.

Wenn z. B. 11,8 Kubikzoll Sauerstoffgas an der Zinkode und 23,6 Kubikzoll Wasserstoffgas an der Platinode entwickelt wurden (das Resultat der Zersetzung von 4,5 Gran Wasser), so fand man, durch Neutralisation, dass die Zelle der Zinkode nahe 20 Gran freie Schwefelsäure, und die Platinode 16 Gran freies Natron enthielt. Gleichzeitig wurden in dem einfachen Voltameter 35,4 Kubikzoll der gemischten Gase gesammelt.

Diese Versuche wurden mit schwefelsaurem Kali, phosphorsaurem Natron, schwefelsaurem Ammoniak (was die Analogie der Ammoniaksalze mit den Metallsalzen beweist) und mit salpetersaurem Kali mit entsprechenden Resultaten wiederholt.

Die kohlensauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak wurden ebenfalls untersucht, und gaben gleiche Resultate.

Oxalsaures Ammoniak gab nur freie Kohlensäure an der Zinkode, während Wasserstoff und Ammoniak an der Platinode frei wurden.

Das Aequivalent Sauerstoff, welches durch die elektrolytische Zersetzung des Wassers frei geworden war, reichte gerade hin, um das durch die Zersetzung des Salzes frei gewordene Aequivalent Oxalsäure in zwei Aequiv. Kohlensäure zu verwandeln. Aetherschwefelsaures Kali wurde gleichfalls zerlegt in äquivalenten Verhältnissen, indem die Säure frei an der Zinkode blieb, während der Sauerstoff unverbunden sich entwickelte; Wasserstoff und Kali wurden, wie gewöhnlich, an der Platinode frei.

Fernere Versuche zeigten, dass, wenn verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt angewendet wurde, eine Ueberführung von Schwefelsäure nach der Zinkode stattfand. Um daher jeden Zweifel zu entfernen, welchen man etwa in der Anwendung der verdünnten Schwefelsäure als Maass der elektrolytischen Kraft finden könnte, wurde das gewöhnliche Voltameter durch eine grüne Glasröhre ersetzt, in deren Boden ein gewogener Platindraht als Platinode eingeschmolzen war. Diese Röhre wurde mit Chlorblei gefüllt, und dasselbe mittels einer Spirituslampe flüssig erhalten. Die entsprechende Zinkode war durch Graphit gebildet. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Röhre zerbrochen und der Draht mit dem anhängenden Bleiklumpen gewogen; das Resultat zeigte, dass derselbe Strom, welcher gerade hinreicht, ein Aeq. Chlorblei in seine Elemente zu zersetzen, auch Wasser in seine Elemente zu zerlegen fähig ist, und gleichzeitig auch ein Aequivalent schwefelsaures Natron in seine nächsten Bestandtheile trennt.

Ein gewogenes Plättchen von Zinn wurde zur Zinkode der doppelten Zelle gemacht und dieselbe mit einer gesättigten Lösung von Chlornatrium gefüllt. Eine Röhre mit geschmolzenem Chlorblei wurde in die Kette, wie beim vorigen Experiment, eingeschaltet. Keine Gasblase erschien an der Zinnelektrode, und nicht das mindeste Chlor war bemerklich. Das Zinn

aber hatte an Gewicht gerade so viel verloren, als dem an der Platinode entwickelten Wasserstoffgas entspricht. Diese Zelle aber enthielt ein Aequiv. freies Natron, während ein Aequiv. Blei in der Voltameterröhre ausgeschieden worden war.

Salzsaures Ammoniak gab ganz ähnliche Resultate, welche bewiesen, dass es ein Elektrolyt sei, dessen einfaches Anion Chlor ist, dessen zusammengesetztes Kathion aber aus vier Aequiv. Wasserstoff und einem Aequiv. Stickstoff besteht.

Die Summe der Kräfte, welche eine bestimmte Anzahl von Jonen eines zusammengesetzten Elektrolyts verbunden enthält, kann nur der Kraft gleich sein, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyts zusammenhält, welches durch denselben Strom gleichzeitig zersetzt wird. Bei der elektrolytischen Zerlegung einer Lösung von schwefelsaurem Natron und manchen andern Salzen scheint es, als ob Wasser in derselben Zeit elektrolysirt würde, in welcher Säure und Alkali in Quantitäten, die dem entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff äquivalent sind, an den respectiven Elektroden ausgeschieden werden. Nach dem angeführten Princip aber müssen wir schliessen, dass nur das schwefelsaure Natron elektrolysirt worden ist, seine Jonen waren aber nicht die Säure und das Alkali des Salzes, sondern ein Anion, zusammengesetzt aus 1 Aequiv. Schwefel und 4 Aequiv. Sauerstoff, und das metallische Kathion Natrium. Aus dem ersteren wurde Schwefelsäure durch secundäre Wirkung und Entwickelung von einem Aequivalent Sauerstoff an der Anode, durch das letztere aber, durch secundäre Wirkung des Metalls unter Entwickelung von einem Aequiv. Wasserstoff, Natron gebildet.

Daniell schlägt zur Vermeidung von Umschreibungen vor, wenn man von elektrolytischer Zersetzung spricht, das schon von Faraday als allgemeine Bezeichnung eingeführte Wort Jon für denjenigen Körper zu gebrauchen, welcher bei der Zerlegung eines Salzes sich nach der Zinkode begiebt, und ihn speciell durch Vorsetzung des etwas modificirten Namens der Säure zu unterscheiden, wie dies nachstehende Beispiele zeigen:

Chemische Formel.		*Elektrische Formel.*
Schwefelsaures Kupferoxyd.		Kupferoxysulphion.
$(S + 3O) + (Cu + O)$	=	$(S + 4O) + Cu$
Schwefelsaures Natron.		Natrium-Oxysulphion.
$(S + 3O) + (Na + O)$	=	$(S + 4O) + Na$
Salpetersaures Kali.		Kalium-Oxynitrion.
$(N_2 + 5O) + Ka + O)$	=	$(N_2 + 6O) + Ka$
Phosphorsaures Natron.		Natrium-Oxyphosphion
$(P_2 + 5O) + (Na + O)$	=	$(P_2 + 6O) + Na$

Die folgenden Versuche scheinen jeden Zweifel über die Richtigkeit der oben skizzirten Ansicht zu entfernen.

Eine kleine Glasglocke, welche oben offen war, wurde am untern Ende mittels einer feinen Membran zugebunden und zur Hälfte mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali gefüllt; sodann in ein Gefäss getaucht, welches eine starke Lösung von Kupfervitriol enthielt. Eine mit der letzten Zinkstange einer constanten Batterie von 20 Zellen verbundene Platinelektrode wurde in die Kalilösung getaucht, eine andere hingegen, die mit der ersten Kupferzelle verbunden war, in die Kupfervitriollösung, unmittelbar unter die Membran, welche die beiden Flüssigkeiten trennt. Der Strom wurde sehr gut geleitet, und die Wirkung war sehr energisch. Die in die Kalilösung getauchte Elektrode gab Wasserstoffgas, die in der Kupfervitriollösung hingegen Sauerstoffgas. Eine geringe Quantität Gas entwickelte sich an der obern Fläche der Scheidewand. In ungefähr 10 Minuten war die untere Fläche der Membran sehr schön mit metallischem Kupfer überzogen, untermischt mit schwarzem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat von blauer Farbe.

Salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Bleioxyd, schwefelsaures Palladiumoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, salpetersaures Quecksilberoxydul wurden ähnlich behandelt und gaben analoge Resultate.

Schwefelsaure Magnesia wurde einem ähnlichen Process unterworfen, in der Hoffnung, metallisches Magnesium zu erhalten; es wurde jedoch nur Oxyd abgesetzt.

Die auseinander gesetzte Theorie der elektrolytischen Zersetzung lässt eine einfache Erklärung des Ursprungs des Stroms in der Becquerel'schen Kette zu. Daniell wandte, bei den hierüber angestellten Versuchen, Salpetersäure und eine Lösung von Kali an, welche durch eine Thierblase getrennt waren. In jede Zelle war eine Platinelektrode eingetaucht, und wenn die Kette durch einen Draht geschlossen wurde, so entwickelte sich Sauerstoffgas von den Elektrode in der Lösung des Alkali's, und Wasserstoffgas von der in die Säure eingetauchten. Salpetersaures Kali bildete sich an der Trennungstelle der Säure und des Alkali's. Salpetersaures Kali ist, elektrisch betrachtet, Kalium-Oxynitrion ($N_2 + 6\,O$) $+$ Ka, und wässrige Salpetersäure, Wasserstoff-Oxynitrion ($N_2 + 6\,O$) $+ H_2$; Kali, das Oxyd von Kalium, Ka $+$ O. Durch die lokale Einwirkung auf einander wird sowohl die Säure als auch das Alkali zersetzt. Das Oxynitrion der ersteren verbindet sich mit dem Metall des letzteren, und Wasser wird durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff gebildet. Die Entstehung dieses Wassers bietet durchaus keine Schwierigkeit, wenn man es als ein besonderes secundäres Produkt betrachtet, um so mehr, da das Salz sich nicht chemisch damit verbinden kann. Wenn nun ein Strom gebildet wird, so finden

die Zersetzungen und Wiedervereinigungen durch eine Reihe verbundener Theilchen auf dieselbe Weise wie bei jeder andern elektrolytischen Leitung statt; Sauerstoff und Wasserstoff, anstatt sich, wie bei nur lokaler Einwirkung, zu verbinden, werden respective an der Zinkode und der Platinode entbunden.

Die sauren Salze geben Resultate, welche auf den ersten Anblick nicht mit den eben gemachten Auseinandersetzungen überein zu stimmen scheinen; es wurde z. B. eine starke Lösung von krystallisirtem, zweifach schwefelsaurem Kali gemacht und seine neutralisirende Kraft sorgfältig durch ein Alkalimeter bestimmt. Durch Abdampfen, unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, wurde die Quantität des neutralen schwefelsauren Salzes in einem gegebenen Maasse der Lösung bestimmt. Gleiche Maasstheile der Lösung wurden in jeden Arm der doppelten Zelle gebracht, und so lange ging ein Volta'scher Strom hindurch, bis 70,8 Kubikzoll der gemischten Gase (Aequivalent von 9 Gran Wasser) entwickelt waren. Man fand aber nun, dass die Zelle der Zinkode 18 Gran Säure gewonnen hatte, während an der Platinode 19 Gran verloren wurden; an Kali hatte die Zinkode 9,9 Gran verloren, die Platinode aber eben so viel gewonnen. Das Kali, welches der Platinode zugeführt wurde, war also nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Aequivalent des an dieser Elektrode entwickelten Wasserstoffgases. Der Zinkode wurde an Säure $\frac{1}{2}$ Aequivalent des an ihr entwickelten Sauerstoffgases zugeführt. Man wird wohl keinen Anstand nehmen zuzugeben, dass in diesem Falle der Strom sich zwischen zwei Elektrolyte theilte. Ein Theil wurde durch das neutrale schwefelsaure Kali, der grössere Theil aber durch das mit Schwefelsäure vermischte Wasser geleitet. So theilt sich auch ein galvanischer Strom zwischen zwei oder mehreren metallischen Leitern im umgekehrten Verhältnisse des Widerstandes, den sie dem Strom entgegen setzten, und geht nicht blos den Weg des geringsten Widerstandes.

Diese Betrachtungen geben uns die Erklärung einiger scheinbaren Anomalien in der Elektrolysis der verdünnten Schwefelsäure und alkalischer Lösungen an die Hand. Bringt man verdünnte Schwefelsäure in die doppelte Scheidewandzelle und lässt einen Strom hindurchgehen, so wandert ein Theil der Säure zur Zinkode; nach zahlreichen Versuchen scheint es, dass, welches auch die Verdünnung der Säure sein mag, und ob der Sauerstoff an der Platinzinkode frei auftritt oder bei Anwendung von Kupfer- oder Zinkelektroden absorbirt wird (in welchem Fall natürlich eine dem an der Platinode entwickelten Wasserstoffe äquivalente Quantität Metall aufgelöst wird) — dass nämlich die Quantität der übergeführten Säure überall nahe dieselbe ist, nämlich $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ Aequivalent des zersetzten Wassers. Daniell hielt es für möglich, dass diese geringe Menge der übergeführten Säure von einer

mechanischen Zurückführung zu der Platinode herrühren könnte, da in allen Fällen eine (scheinbar mechanische) Ueberführung der Flüssigkeit von der Zinkode zu der Platinode stattfindet und die so fortgeführte Menge in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrer leitenden Kraft steht. Wenn indessen dieser Mangel an Säure von einer mechanischen Ursache abhing, so musste er auch durch mechanische Mittel verhindert werden können. Als aber bei einem Versuche die Zahl der Scheidewände verdoppelt wurde, bemerkte man keine Aenderung in der Quantität der zur Zinkode übergeführten Säure. Mit Phosphorsäure wurden ähnliche Resultate erhalten. Eine auf ähnliche Weise behandelte Lösung von Kali, Baryt oder Strontian ergab eine Ueberführung des Alkali's in dem Verhältniss von $\frac{1}{4}$ Aequivalent nach der entgegengesetzten Richtung, d. h. zur Platinode. Diese sonderbaren Resultate erklären sich leicht nach der Annahme, dass die Lösung eine Mischung zweier Elektrolyten sei, welche, für den Fall von Schwefelsäure und Wasser, Wasserstoff-Oxysulphion $(S + 4\,O)\,H_2$ und Wasser, $H_2\,O$, sind; der Strom theilt sich in der Art, dass 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Wasserstoff-Oxysulphion zersetzt werden. (*Ann. der Pharm. XXXVI. S.* 32 — 43.)

Ueber Bergamottöl, von Soubeiran und Capitaine.

In ihrer kürzlich mitgetheilten Abhandlung über mehrere ätherische Oele der Reihe $C_5\ H_8$ hatten es die Verf. unentschieden gelassen, ob die verschiedenen Produkte, welche man durch fractionirte Destillation des Bergamottöls erhält, Zersetzungsprodukte sind, oder präexistiren. Sie entscheiden sich jetzt für das letztere.

Wenn man durch Auspressen gewonnenes, mit Wasser umdestillirtes, über Chlorcalcium getrocknetes Bergamottöl von 0,869 spec. Gewicht, bei 100 Millim. Dicke die Polarisationsebene um 25° nach Rechts ablenkend, mit Wasser nochmals destillirt und das Produkt in vier Theilen auffängt, so hat das erste Destillat ein Ablenkungsvermögen nach Rechts von 45°, das zweite von 38°, das dritte von 21°, das letzte = 0. Das erste Destillat bestand aus 84,98 C, 10,12 H, 4,90 O, Zahlen, welche von den durch Ohme für das ganze Oel gefundenen ziemlich abweichen. Durch nochmaliges Destilliren, wobei nur die ersten Portionen aufgefangen wurden, erhielt man ein Oel, welches nur 85,25 C, 11,38 H, 3,37 O enthielt. — Im Ganzen umdestillirtes Oel enthielt 6,07 p. c. O; eines der letzten Rectificationsprodukte aber bestand aus 73,03 C, 10,83 H, 16,14 O. — Wenn das Bergamottöl, mit Ohme, wirklich ein Hydrat ist, also Wasser enthält, so geht hieraus hervor, dass die verschiedenen Produkte verschiedene Wassermengen, und

die letzten sogar noch ausserdem nicht unbeträchtliche Mengen überschüssigen Sauerstoffs enthalten. Die letztern nähern sich in der Zusammensetzung dem von Ohme und Mulder untersuchten Stearoptene des Bergamottöls. Indessen gelang es selbst durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser nicht, das Oel mit mehr Wasser zu verbinden, d. h. seinen Sauerstoffgehalt über 6,07 p. c. zu bringen.

Dass das Bergamottöl, oder wenigstens eines der dasselbe constituirenden Oele wirklich ein Hydrat ist, geht daraus hervor, dass es sich mit wasserfreier Phosphorsäure stark erhitzt und färbt; und, wenn man es abnimmt und destillirt, dann ein nicht mehr nach Bergamotten, sondern dem Terebenähnlich riechendes Oel, von einem Ablenkungsvermögen von nur 4° nach Rechts liefert. Dieses Oel besteht aus 88,86 — 89,00 C und 11,48 — 11,57 H, ohne Sauerstoff, ist also dem Terpentinöl isomerisch. Mit Salzsäure verbindet es sich zu einer flüssigen Verbindung.

Bei der Einwirkung der Phosphorsäure verbindet sich ein Theil der organischen Substanz mit derselben, und man erhält eine Säure mit löslichem Kalk- und Bleisalze *(acide phospho-bergamique)*.

Der durch Behandlung des ganzen Bergamottöls mit Salzsäuregas erhaltene, aber nicht (wie Ohme that) destillirte künstliche Kampher bestand nach der Entfärbung mit Thierkohle aus 63,0 C, 9,19 H, 27,81 Cl. Wenn man bedenkt, dass das Bergamottöl stets etwas oxydirtes Oel enthält, und dass andrerseits der künstliche Kampher, wie der flüssige Citronölkampher, leicht einen Theil seiner Säure verliert, ist die Abweichung dieses Resultats von der Zusammensetzung des Citronölkamphers — welcher 33,5 Chlor enthält — nicht zu bedeutend. *(J. de Pharm. 1840. Aout. p. 509 — 514.)*

Kleinere Mittheilungen.

Chlorkalk und Schwefel, von Herberger. Manchmal werden Chlorkalk und Schwefel, mit Schweinfett gemengt, als Salbe verordnet. Wenn die Regel durchweg streng eingehalten werden müsste, dass der Apotheker den vom Arzte vorgezeichneten Gang der Anfertigung der verordneten Arznei zu befolgen habe, so wäre er geradezu ausser Stande, dies zu thun, sobald verordnet wird, dass erst Chlorkalk und Schwefel gemischt, und hernach das Fett hinzugefügt werden soll. Erstere erhitzen sich unter Entbindung von schwefliger Säure und mehrern gasigen Oxydationsstufen des Chlors (hierüber in der Folge Näheres) bis zum Glühen, und die steinernen, Glas- oder Porcellangefässe, worin die Mengung geschehen soll, laufen Gefahr zu zerspringen. Man muss also erst den Chlorkalk mit dem Fette mischen, und dann erst den Schwefel hinzufügen. *(Jahrb. f. pr. Pharm. 1840. S. 96.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



26. Decbr. 1840. № 56.

Redaction: Dr. A. Weinlig und Dr. E. Winkler.

Ueber kohlensaures und reines Eisenoxydul, von G. Schmidt.

Behufs der Darstellung von Eisenoxydulpräparaten hat sich der Verf. einen eignen Trockenapparat von folgender Einrichtung construirt: Eine im Sand- oder Wasserbade sitzende tubulirte Retorte ist mittels eines Kautschuckrohrs luftdicht mit einem über 28 Zoll hohen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in ein Gefäss unter Quecksilber taucht. Zur Abkühlung des Glasrohrs lässt man aus einem etwas höher stehenden Gefässe einen dünnen Wasserstrahl darauf fliessen. Später kittete der Verf. an den Hals der Retorte ein Messingrohr, das mit einem Hahn versehen war, und verband dieses Messingrohr mittels der Kautschuckröhre mit dem Glasrohr. Hat man jetzt eine Substanz zu trocknen, wobei man den Sauerstoff vermeiden will, so bringt man die Substanz in die Retorte, übergiesst sie mit etwas Aether (vorausgesetzt, dass derselbe nicht zersetzend auf die Substanz einwirkt) und giebt gelindes Feuer, dass der Aether ins Kochen kommt. Die Aetherdämpfe entweichen nebst der atmosphärischen Luft durch das Quecksilber und es entsteht auf diese Weise ein luftleerer Raum, der nur durch die sich bildenden Dämpfe erfüllt wird. Kühlt man nun das Glasrohr mittels eines Wasserstrahls ab, so steigt das Quecksilber in der Röhre, zugleich aber condensiren sich die Dämpfe, bis die Röhre bis zu dem Punkt gefüllt ist, an welchem die Abkühlung anfängt. Man unterbricht jetzt die Abkühlung, worauf die sich nicht mehr condensirenden Dämpfe das gebildete Wasser durch das Quecksilber treiben. Dieses wiederholt man so oft, bis sich kein

Wasser mehr bildet. Auf diese Weise geht das Austrocknen schon bei niederer Temperatur äusserst rasch, und man muss sich nur vor zu starker Erwärmung hüten.

Wenn alles erkaltet ist, kann man alsdann jede beliebige Gasart in die Retorte treten lassen, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu verhüten.

Um jetzt das *ferrum carbonicum oxydulatum* darzustellen, bereitet man sich eine oxydfreie neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch Kochen mit Eisenfeile, lässt erkalten und filtrirt rasch; die in einem eisernen Kessel wieder bis zum Sieden erhitzte Auflösung schlägt man in geräumigen Gefässen mit der nöthigen Menge doppelkohlensauren Natrons, das in gut ausgekochtem und bis zu 60° R. wieder erkaltetem Wasser gelöst worden, nieder. Es ist hierbei nicht nöthig, sehr sorgfältig auf den Ausschluss der Luft zu sehen, weil das sich an der Oberfläche bildende Oxyd sich auf der Flüssigkeit schwimmend erhält, und leicht dadurch weggeschafft werden kann, dass man das Gefäss ganz mit heissem Wasser anfüllt, so dass es zuletzt überläuft. Ist die obenstehende Lauge klar, so zieht man sie mittels eines zweischenkligen Hebers bis auf eine etwa zollhohe Schicht ab, und füllt das Gefäss sogleich wieder mit gut ausgekochtem W. an, rührt um und lässt wieder absetzen; diese Operation wird so oft wiederholt, bis das Auswaschwasser nicht mehr merklich auf Schwefelsäure reagirt, dann lässt man gut absetzen, zieht die Flüssigkeit möglichst ab und bringt den Niederschlag mittels eines Saughebers in den Apparat; in die Retorte hat man schon vorher etwas Aether geschüttet, der sich sogleich auf der Oberfläche des breiartigen Niederschlags ausbreitet und die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verhindert; man lutirt den Tubulus gut und trocknet, wie oben angeführt. Ist der Niederschlag trocken und der Hahn geschlossen, so lässt man, wenn die Retorte erkaltet ist, trockne Kohlensäure in dieselbe streichen.

Man erhält auf diese Weise ein fast weisses, ziemlich schweres, feines Pulver, das sich in verdünnten Säuren unter heftiger Kohlensäureentwicklung schnell und leicht auflöst; aus der Auflösung schiessen beim Verdampfen die entsprechenden Eisenoxydulsalze an, so wie Alkalien aus derselben Eisenoxydul fällen. In verschlossenen Gefässen geglüht, wird es zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Eisenoxyduloxyd und Wasser. An der Luft geglüht, wird es zum rothen Oxyd; bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, wird es in einigen Tagen roth, unter Verlust von Kohlensäure. Das durch Glühen in verschlossenen Gefässen erhaltene Oxyduloxyd hat die Eigenschaft, sich bei Berührung der Luft zu entzünden und zu Oxyd zu verbrennen. Merkwürdig ist es, dass selbst nach starkem Glühen in verschlossenen Ge-

fässen dieses Eisenoxyduloxyd noch Kohlensäure, und zwar in beträchtlicher Menge, zurückhält. Schlägt man eine Eisenoxydulsalzlösung mit anderthalb kohlensauren Alkalien nieder, so entsteht kein Aufbrausen, der Niederschlag ist und bleibt ebenfalls weiss (natürlich muss man gut ausgekochtes Wasser anwenden), allein er ist ebenso voluminös, als der durch einfachkohlensaure Alkalien erhaltene.

Schlägt man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer gleichfalls verdünnten Lösung eines doppeltkohlensauren Alkali's in der Kälte nieder, so entsteht kein Niederschlag und kein Aufbrausen; die Kohlensäure wird vom Wasser aufgenommen und das kohlensaure Eisenoxydul ist in diesem sauren Wasser aufgelöst; kann der Sauerstoff der Luft auf diese Auflösung wirken, so bildet sich nach und nach ein Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxyduloxyd und es entweicht Kohlensäure; erhitzt man dagegen diese Auflösung, so schlägt sich kohlensaures Eisenoxydul nieder, und es entweicht ebenfalls Kohlensäure.

Das kohlensaure Eisenoxyduloxyd erhält man dadurch, dass man eine Eisenoxydulsalzlösung durch einfach kohlensaure Alkalien niederschlägt, den Niederschlag bei möglichst abgehaltener Luft mit heissem ausgekochten Wasser auswäscht und eben so trocknet, wie den obigen. Man bekommt so eine schwarzgrüne, bröcklige Masse, die sich ebenfalls unter starkem Aufbrausen in verdünnten Säuren auflöst; die Auflösung lässt durch Zusatz von Alkalien Eisenoxyduloxyd fallen. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen entwickelt es Kohlensäure und Wasser und wird zu Eisenoxyduloxyd, das sich ebenfalls an der Luft entzündet. An freier Luft erhält es sich lange Zeit unverändert. In Wasser lässt es sich mit hellerer Farbe zertheilen; in kohlensäurehaltigem Wasser ist es ebenfalls auflöslich.

Um Eisenoxydul darzustellen, wird eine Auflösung irgend eines Eisenoxydulsalzes mit einer Auflösung von kaustischem Kali oder Natron (nicht Ammoniak) versetzt; beide Flüssigkeiten müssen verdünnt und zuvor gut ausgekocht sein. Die Fällung geschieht in einem Gefäss, das gerade beide Auflösungen fasst, oder man schüttet noch so viel heisses, ausgekochtes Wasser nach, bis es ganz angefüllt ist, worauf man verstopft und absetzen lässt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit mittels eines Hebers bis auf eine kleine Schicht leise ab, damit der Niederschlag nicht aufgerührt wird; dann füllt man das Gefäss wieder mit kochendem Wasser an, und zwar so, dass man dasselbe mittels eines dünnen leinenen Beutels, der bis auf die Flüssigkeit reicht, langsam hineinlaufen lässt; das heisse Wasser bleibt so auf der unteren kalten Schicht schwimmen, ohne dass der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt; ist das Gefäss ganz angefüllt, so rührt man schnell um und verstopft. Dieses wird so oft wiederholt, bis der

Niederchlag ausgewaschen ist. Man muss das Auswaschen möglichst beschleunigen, weil das Eisenoxydul, ähnlich dem Titanoxydul, bei längerer Berührung das Wasser zersetzt und sich in Eisenoxyduloxyd umwandelt. Man erhält so einen hellgrünen Niederschlag, den man möglichst schnell in den Trockenapparat bringt und trocknet. Man muss jedoch beim Oeffnen, statt Kohlensäure, Wasserstoffgas in die Retorte treten lassen, indem die Kohlensäure mit Heftigkeit absorbirt und, wie es scheint, theilweise zersetzt wird, denn einmal wurde das Präparat dadurch ganz schwarz und erhitzte sich bedeutend. Das Ausfüllen in kleine weitmündige Gläser geschieht unter einer Glocke mit Wasserstoffgas (indem man beständig noch Gas darunter streichen lässt), und zwar so schnell als möglich. So getrocknet behält das Oxydul seine schöne grüne Farbe und bildet eine bröcklige, leicht zerreibliche Masse, die sich an der Luft sogleich unter starker Erhitzung, die manchmal bis zum Glühen kommt, oxydirt und roth wird. Oeffnet man ein Glas unter einer verdünnten Säure, so verbindet sich das Oxydul mit derselben zum entsprechenden Oxydulsalz, wobei ebenfalls viel Wärme frei wird. Wenn man eine Eisenoxydulsalzlösung durch Ammoniak niederschlägt, so entwickeln sich nach längerem Stehen Blasen von Wasserstoffgas, während die helle Farbe des Oxyduls immer dunkler wird. Will man diesen Niederschlag auf die beschriebene Art trocknen, so wird er jedesmal schwarz und man erhält Eisenoxyduloxyd, welches Ammoniak enthält; denn löst man dieses Oxyduloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung ab und fügt Aetzkali hinzu, so entwickelt sich deutlich Ammoniak. *(Annal. der Pharm. XXXVI. S.* 96 — 103.)

Versuche über die Zusammensetzung der Wolle, von Chevreul.

Diese allerdings eigentlich aus dem technischen Gesichtspunkte angestellten Untersuchungen über die Fette und den Schwefelgehalt der Wolle bieten auch an sich Interesse genug dar, um sie hier nicht zu übergehen.

Nach den frühern Versuchen des Verf. erhält die mit destillirtem Wasser so gut als möglich entschweisste Wolle wenigstens drei nähere Bestandtheile, nämlich: ein Fett, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 60° C. aber vollkommen flüssig ist; ein bei 15° C. flüssiges Fett; Faserstoff. Zu diesen kommt nun noch ein vierter, denn nach des Verf. Beobachtungen giebt der Faserstoff Schwefel oder Schwefelwasserstoff ab, ohne seine charakteristischen und wesentlichen Eigenschaften zu verlieren, daher der Schwefel als Grundstoff in einer von dem eigentlichen Faserstoffe ganz verschiedenen Substanz enthalten zu sein scheint.

1000 Theile gut entschweisster und aufgelockerter Wolle geben 3 bis 5 Theile Asche, welche in der Regel aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Bittererde, schwefelsaurem Kalk, Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und bisweilen auch Mangansuperoxyd besteht. Mit Salzsäure ausgewaschene Wolle hinterlässt nur 0,002 bis 0,001 Asche. Erhitzt man die Wolle trocken zwei Stunden lang auf 100° C., so entbindet sich weder Ammoniak noch schweflige Dünste; bei 130° giebt sie Ammoniak, und von 146 bis 150° einen schwefligen Dunst, ohne merkliche Entwicklung eines in Wasser unauflöslichen Gases. Das Wasser begünstigt die Entwicklung des schwefligen Dampfes, denn man braucht nur Wasser über Wolle zu kochen, um den Schwefel in dem sich entwickelnden Dampf zu erkennen. Wasser, welches Schwefelsäure und besonders Alaun enthält, wirkt weniger als destill. Wasser. Da die Wolle den Schwefel so leicht fahren lässt, so ist es nicht zu verwundern, dass sie sich besonders in der Wärme in Berührung mit einigen Metallsalzen, z. B. essigsaurem Blei, salzsaurem Zinnoxydul etc. schwärzt.

Es wurden mehrere Körper vier Jahre lang mit Wolle in Berührung gelassen, wobei sich Folgendes zeigte:

a) in 1 Theil Wolle wurden 0,4 Zinnfolie zertheilt und dieselbe sodann in eine Auflösung von 0,4 krystallisirtem einfachkohlensaurem Natron gebracht; es entband sich Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und es bildete sich Einfachschwefelzinn. Die Wolle hatte ihre Zähheit fast ganz verloren, und es war eine beträchtliche Menge einer flüchtigen riechenden Säure entstanden.

b) 1 Theil Wolle wurde unter dieselben Umstände versetzt, wie die vorhergehende, aber anstatt Zinn Blei angewandt; sie färbte sich mehr, behielt jedoch ihre Zähheit fast ganz bei und lieferte auch weniger von der flüchtigen riechenden Säure.

c) Es wurde anstatt metallischen Bleies gelbes Bleioxyd angewandt; die Wolle färbte sich viel mehr und wurde auch mehr geschwächt.

Bewahrt man 1 Theil Wolle in 40 Th. Wasser mit 0,4 Bleioxyd ohne Alkali auf, so färbt sie sich, wo nicht stärker als mit Bleioxyd und alkalischem Wasser, doch wenigstens gleichförmiger; merkwürdig ist, dass dabei die Zähheit der Wolle kaum vermindert wird.

Als man Wolle vier Jahre lang blos mit destillirtem Wasser stehen liess, schien sich kein Schwefel daraus abgesondert zu haben, denn sie hatte nur einen sehr schwachen Knoblauchgeruch, und mit Bleiessig getränktes Papier färbte sich in der Luft der Flasche auch nicht. Die Wolle hatte jedoch an Zähheit verloren, obgleich weniger als die mit Zinn und einfach-

kohlensaurem Natron in Berührung gewesene Portion; auch hatte sich Kohlensäure und Ammoniak gebildet.

Als man Wolle mit Salpetersäure behandelte und alle Vorsichtsmassregeln befolgte, um die Schwefelsäure, welche durch den in ihr enthaltenen Schwefel gebildet worden war, genau bestimmen zu können, fand man, dass 100 Th. Wolle in dem Zustande, wo sie angewandt wird, 1,78 Schwefel enthalten.

Das Verfahren, welches man im Grossen beim Entschweissen der Wolle befolgt, besteht in der Hauptsache darin, dass man die Wolle, so wie sie vom Thier geschoren ist, bei einer Temperatur von 60 bis 75° C. mit einem Wasser behandelt, welches mittels ammoniakalischen Urins, oder einfachkohlensauren Natrons oder Seife alkalisch gemacht worden ist; nach höchstens 10 bis 15 Minuten wird sie dann in Körben oder durchlöcherten kupfernen Gefässen im Flusswasser gut ausgewaschen.

Man behandelte 1 Kilogr. rohe Merino-Lammwolle so lange mit kaltem destillirten Wasser, bis sie nichts mehr abgab. Das Wasser vom ersten Auswaschen färbte sich, indem es den eigentlich sogenannten Schweiss auflöste, und war auch trübe, weil es den grösseren Theil der erdigen Substanz, welche die rohe Wolle immer enthält, mitgerissen hatte. Die ausgewaschene Wolle hatte eine rothgraue Farbe und befeuchtete sich nicht leicht. Sie fühlte sich auffallend fett an und hinterliess in weissem Druckpapier, worin man sie zusammendrückte, beim Uebergehen desselben mit einem heissen Eisen, starke Flecken, die an der Luft nicht verschwanden, weil sie durch ein nicht verdampfbares Fett hervorgebracht waren.

Das Fett, welches man aus der Wolle mittels kochenden Alkohols auszieht, enthält zwei Bestandtheile, welche gerade wie Stearin und Olein von einander verschieden sind. Der Verf. nennt daher auch den einen Stearerin, und den andern Elaierin.

Das Stearerin ist nur bei 60° C. vollkommen flüssig, während das Elaierin es noch bei 15° ist. Beide verhalten sich gegen gefärbte Reagentien neutral, 1000 Th. Alkohol (von 0,805 spec. Gew.) lösen bei 15° C. nur 1 Th. Stearerin, aber 7 Th. Elaierin auf. Erhitzt man 1 Th. Stearerin und 100 Th. Wasser mit einander, so bilden sie selbst nach dem Erkalten keine Emulsion, wie es 1 Th. Elaierin und 100 Th. Wasser thun. Als man 1 Th. Stearerin und 2 Th. Kalihydrat in Wasser auflöste und 60 St. lang auf 97 bis 99° C. erhitzte, bildeten sie eine Emulsion, verseiften sich aber nicht. Destillirt man Stearerin und Elaierin mit Kalihydrat, so erhält man weder Ammoniak noch Schwefelkalium. Sie scheinen also weder Stickstoff noch Schwefel zu enthalten, sondern nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und wahrscheinlich auch Sauerstoff zu bestehen.

Aus Wolle, welche mit destillirtem Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde, liessen sich 20,8 p. c. Fett ausziehen.

Aus der im Grossen entschweissten und gewaschenen Wolle zieht Alkohol kaum noch 3 p. c. Fett aus, daher sie ungefähr 17 p. c. davon bei ihrer gewöhnlichen Vorbereitung zum Spinnen und Färben verliert.

Würde man die Wolle nur mit reinem und kaltem Wasser behandeln, so verlöre sie nur den auflöslichen Schweiss; das Fett hingegen bliebe darauf befestigt und hielte die feinsten Theile des Sandes, welchen die Scherwolle immer enthält, zurück.

Wie verfährt man im Grossen? Man versetzt das Wasser in einem Kessel mit auflöslichem Schweiss (Schweisswasser), wodurch es alkalisch und gleichsam seifenartig wird, obgleich diese Substanz durchaus nicht als eine Seife betrachtet werden kann; um das Wasser noch alkalischer zu machen, setzt man auch gefaulten Urin oder Soda oder Seife zu, worauf man es in der Regel auf 60 oder 75° C. erhitzt. Das Fett der Wolle bildet nun mit dem heissen alkalischen Wasser keineswegs eine Auflösung, weil keine Verseifung stattfinden kann, sondern eine Emulsion. Diese Emulsion trennt sich von der Wolle, weil sie sich keineswegs zersetzt, und zwar geschieht dies um so leichter, wenn man in dem Entschweissungsbad auch Walkererde zertheilt. Beim Auswaschen der Wolle in Körben oder durchlöcherten Kästen in fliessendem Wasser wird ihr dann ausser den fremdartigen Körpern, welche durch eine mechanische Wirkung beseitigt werden können, auch das noch anhängende Entschweissungsbad entzogen.

Einfachkohlensaures Natron bildet schon in der Kälte eine Emulsion mit Wolle, welche mit destillirtem Wasser gewaschen wurde, während reines Wasser keine solche bildet. Jene Emulsion setzt eine erdige Materie ab, welche an Alkohol viel Stearerin und Elaierin abgiebt; und dampft man die vom Bodensatz abgegossene trübe Flüssigkeit zur Trockne ein, so giebt sie ebenfalls Fett an den Alkohol ab.

Wenn man Wolle, welche mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen wurde, mit Wasser von 75° C. digerirt, so wird sie milchig, weil sich eine, freilich nur sehr geringe, Portion Fett im Wasser zertheilt.

Wird Wolle, welche mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen wurde, eingeäschert, so findet man, dass sie $4\frac{6}{10}$ p. c. erdiger Materie enthält; wenn man hingegen ein Muster derselben Wolle, nachdem sie mit Alkohol behandelt und weiss geworden ist, einäschert, so wird die Asche kaum $\frac{9}{10}$ p. c. betragen. Welchen Einfluss das Fett mechanisch auf die Farbe der Wolle ausübt, zeigt sich auch deutlich, wenn man einige Gramme einer Wolle, die blos mit kaltem destillirten Wasser behandelt wurde, in einem kleinen gläsernen Kolben mit kochendem Alkohol behandelt; man sieht

dann, dass, sobald der Alkohol das Fett auflöst, die Wolle weiss wird und die aus eisenhaltigem Thon bestehende Materie, welche ihre weisse Farbe maskirte, sich auf dem Boden des Kolbens absetzt.

Aus Merino-Scherwolle zog man folgende Substanzen aus, welche bei 100° C. getrocknet gewogen wurden:

Erdige Materie, welche sich aus dem destillirten Wasser absetzte, worin man die Wolle wusch		26,06
In kaltem destillirten Wasser aufgelöster Schweiss		32,74
Mit kaltem dest. Wasser gewaschene Wolle.	Fett, aus Stearerin u. Elaierin bestehend	8,57
	Erdige Materie, auf der Wolle durch das befestigt	1,40
	Durch Alkohol entfettete Wolle	31,23
		100,00

Vergleicht man Wolle, welcher ihr Fett entzogen wurde, unter dem Mikroskop mit einem Muster desselben Ursprungs, welches sein Fett noch besitzt, so zeigt sich ein grosser Unterschied: jene besteht aus cylindrischen Fäden, deren Kanten nicht rein, sondern mit kleinen klümperigen Massen besetzt sind; diese aber aus cylindrischen Fasern mit Querstreifen, deren Kanten ganz rein sind.

Setzt man Wolle, welcher ihr Fett entzogen wurde, sechs Stunden lang einer Temperatur von 160° C. aus, im Vergleich mit solcher, die ihr Fett noch besitzt: so nimmt sie eine schwache gelbe Farbe an, während letztere braun wird.

Mit Alkohol ausgezogene Wolle liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure mehr Schwefelsäure als gewöhnliche Wolle.

Der Umstand, dass die Wolle Schwefel verlieren kann, ohne dass ihre Structur merklich verändert wird und dass andererseits auch der Schwefel sie leicht verlässt, um sich mit einem Metall, z. B. Blei zu verbinden, veranlasste zu Versuchen, ob es nicht möglich sei, sie von Schwefel zu reinigen.

Man liess 1 Theil Wolle, $\frac{1}{8}$ Kalk und 40 Th. Wasser 48 Stunden lang mit einander in Berührung. Die Wolle wurde dann gewaschen, ausgerungen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, wieder gewaschen und ausgerungen. Der Kalk entzog der Wolle wirklich Schwefel, indem sich Schwefelcalcium bildete, aber Salzsäure entwickelte aus der Wolle, nach ihrer Behandlung mit Kalk, noch Schwefelwasserstoff. Erst bei der eilften Behandlung mit Kalk schien die Wolle an Stärke oder Zähheit verloren zu haben; man nahm aber deren 28 vor; sie war folglich 28 mal, und zwar immer 48 Stunden lang, mit Kalk eingeweicht und auch 28 mal mit Salzsäure behandelt worden, was sechs Monate dauerte.

Die Wolle, welcher ihr Schwefel mittels Kalk entzogen worden ist, hat

sehr an Zähheit verloren; vergleicht man sie unter dem Mikroskop mit einer Wolle gleichen Ursprungs, die ihren Schwefel noch besitzt, so sieht man, dass sie (während letztere aus cylindrischen Fäden mit geraden und reinen Kanten besteht, welche Fäden mit Querstreifen versehen sind) nur mehr viele plattgedrückte, an den Rändern zerrissene Fäden darbietet, die mit Längenstreifen versehen sind; aus lezterem Umstand dürfte man schliessen, dass das häufige Auswinden mehr als die chemische Behandlung die Haare geöffnet hat.

Wolle, welcher ihr Schwefel entzogen wurde, liefert nur noch 0,005 Asche. Kochender Alkohol zog daraus $2\frac{8}{10}$ p. c. Fett aus, aus schwefelhaltiger Wolle gleichen Ursprungs aber $2\frac{4}{10}$ p. c.; dies dürfte dem verschiedenen mechanischen Zertheilungszustande beider Muster zuzuschreiben sein. Entschwefelte Wolle, selbst solche, die mit Alkohol behandelt worden ist, wird, wenn man sie sechs Stunden lang einer Temperatur von 160° C. aussetzt, viel stärker orangefarbig als schwefelhaltige Wolle. Der Kalk entzog der Wolle nicht allen ihren Schwefel, denn während sie vorher beiläufig 2 p. c. davon enthielt, fanden sich nachher noch 0,46 p. c. darin. Durch vergleichende Versuche überzeugt man sich übrigens leicht, dass sich die entschwefelte Wolle durch die metallischen Körper, welche die gewöhnliche Wolle stark färben, gar nicht oder nur noch sehr schwach färbt. *(Comptes rendus 1840. prem. Sem. No. 16.)*

Ueber das Steinöl (Naphtha) von Amiano, von PELLETIER und WALTER.

Die Verf. bemerken voraus, dass sie in sehr schönen käuflichen Naphthen Naphthalin gefunden, und sich dadurch von der Vermischung derselben mit künstlichen Brenzölen überzeugt hätten. Die unmittelbar von der Quelle erhaltene Naphtha von Amiano, welche die Verf. untersuchten, war sehr flüssig, bernsteingelb, von starkem, aber angenehmen Geruch, 0,84 spec. Gew., entzündete sich bei Annäherung eines brennenden Körpers, kochte bei 130°, machte Papier durchscheinend, was an der Luft nicht ganz sich verlor. Die Analyse ergab ihre Zusammensetzung zu 86,77 C, 13,17 H.

Schon bei 125° C. treten einzelne Dampfblasen auf und gehen einige Oeltropfen über; bei 130° ist sie in vollem Kochen, die Temperatur bleibt aber nicht lange stationär, sondern steigt rasch. Als der Rückstand 270° zeigte, wurde das Destillat abgenommen, es erschien gelblich, etwas ölig und betrug zwei Drittel der ganzen Masse. Die Destillation wurde bis zu 300° fortgesetzt, das zweite Produkt war gelber und öliger als das erste,

doch noch sehr flüssig; über 300° aber destillirte jetzt ein öliges Produkt, welches zu einer Gallerte erstarrte, darauf eine fettige Materie von butterartiger Consistenz, und eine metallisch glänzende Kohle blieb zurück.

Die butterartige Materie wurde durch wiederholte Destillationen, wobei jedesmal die ersten Portionen, die deutlich etwas Oel enthielten, abgesondert wurden, und durch Auflösen in kochendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Sie ist weiss, fest, in Aether und ätherischen Oelen leichtlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem löslicher, beim Erkalten in Flocken sich aussondernd, Säuren und Alkalien wirken nicht merklich darauf. Kurz, sie verhielt sich als Paraffin, und zeigte bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung.

Das erste Destillat der rohen Naphtha war bei 130 bis 270° erhalten, und sonach ohne Zweifel ein Gemenge mehrer Produkte, unter welchen auch die Naphtha Saussure's sich finden musste, die, obwohl sie nach diesem Chemiker bei 85° siedet, durch die damit verbundenen Körper zurückgehalten werden konnte. Durch zahlreiche Rectificationen, wozu jedesmal nur das erste Drittel jeder vorhergegangenen Operation genommen wurde, gelang es, die Naphtha zu isoliren.

Die so erhaltene reine Naphtha betrug nur den zwanzigsten Theil der rohen Naphtha (von Amiano), doch war der Siedepunkt nicht absolut fix, sondern oscillirte zwischen 83 und 85°. Sie war vollkommen flüssig und durchsichtig, und verflüchtigte sich an der Luft vollständig. Ehe man sie der Analyse unterwarf, wurde sie noch über wasserleere Phosphorsäure destillirt, die keine andere Wirkung darauf äussert, als sie von Feuchtigkeit zu befreien.

Die Zusammensetzung dieser Naphtha ergab sich in zwei Versuchen zu:

C	86,2	86,1
H	13,7	13,8

Die Dichtigkeit des Dampfs fand man = 3,3.

Es wurden nun die öligen Produkte untersucht, die man bei höheren Siedepunkten gewann, und die unzähligen Rectificationen unterworfen wurden, ohne dass sie feste Siedepunkte erhielten. Es traten nur Stadien ein, wo der Siedepunkt einige Zeit beständig blieb. Diese Produkte waren keinem andern chemischen Agens zuvor unterworfen, als nur der Dest. über Phosphors., um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Siedepunkt:	Zusammensetzung:		Dichtigkeit des Dampfs:
100 — 115°	86,5 C.	13,5 H.	3,7
115 — 120	85,8	13,4	3,8
120 — 130	87,6	13,3	3,9
140 — 145	86,7	13,4	4,1

Der Siedepunkt der Naphthaöle war bei 145° nicht bleibend, man erhielt noch solche bei höheren Temperaturen, einige Analysen auch dieser Produkte gaben aber stets 86 — 87 C. und 13 — 14 H.

Bei der Arbeit der Verf. über die brenzlichen Oele der Harze war es gelungen, durch Behandlung mittels Schwefelsäure daraus wohl bestimmte Materien zu erhalten; sie haben dieses Verfahren auch bei der Untersuchung der Naphtha angewendet. Die Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen von den Säuren, namentlich in der Kälte, wenig angegriffen, bisweilen vereinigen sie sich damit, selten aber erleiden sie eine wesentliche Veränderung, namentlich die Naphtha und ihre Glieder; wenn aber auch die durch Schwefelsäure aus der Naphtha erhaltenen Körper Produkte der Reaction wären, so würden sie doch nicht minder ihren Rang unter den bestimmten Verbindungen einnehmen.

Bei der Vermischung von Naphtha und Schwefelsäure in der Kälte bemerkt man eine schwache Temperaturerhöhung des Gemenges; die Säure färbt sich roth, die Naphtha verliert ihre bernsteingelbe Farbe, wird roth, und wird sie nun abgegossen, destillirt und aufs Neue mit Schwefelsäure behandelt, tritt keine Temperaturerhöhung mehr ein, die Säure färbt sich noch roth, aber weniger intensiv, und die Naphtha bleibt farblos. Nach vier- bis fünfmaliger Behandlung mit Schwefelsäure und eben so vielen nachherigen Destillationen wird die Säure durch die Naphtha nicht mehr gefärbt. Bei der Destillation der so erhaltenen Naphtha erhält man nun sehr leicht Produkte, deren Siedepunkte, wenn auch nicht absolut fix, doch in sehr engen Gränzen eingeschlossen sind. Folgende Tafel enthält die Analyse dieser Produkte; sie waren durch Destillation über wasserleere Phosphorsäure von aller Feuchtigkeit befreit.

	Siedepunkt:	Zusammensetzung:		Dichtigkeit des Dampfs:
Naphtha	90°	86,5 C.	13,8 H.	3,42
Naphthen	115	85,7	14,6	4,0
	165 — 170	86,5	13,4	4,9
Naphthol	190	86,7	13,2	5,3
	190 — 220	87,2	13,5	6,0

Naphtha. Zwischen der durch directe Destillation erhaltenen, bei 85° siedenden und der durch Behandeln mit Schwefelsäure erhaltenen, bei 90° siedenden wurde kein Unterschied bemerkt. Nur wird die durch die blosse Destillation erhaltene, bei 85° siedende Naphtha durch Schwefelsäure etwas rosenfarbig und ausgewaschen, und über wasserleerer Phosphorsäure destillirt, kocht sie nun erst bei 90°. Es scheint sonach, dass die mit Schwefelsäure nicht behandelte Naphtha noch einen sehr leichten, sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff enthält, der durch Schwefelsäure absorbirt wird.

Nach dem spec. Gew. des Dampfs ist die rationelle Formel wahrscheinlich $= C_{14}\ H_{26}$ (86,8 C, 13,2 H).

Die Naphtha wird von chemischen Agentien wenig angegriffen. Schwefelsäure und Salpetersäure üben in der Kälte keine Wirkung darauf aus; in der Hitze aber wird sie von concentrirter Schwefelsäure verkohlt und zuweilen mit Entflammung; mit wasserleerer Schwefelsäure aber entzündet sie sich selbst in der Kälte. Erst durch vielfach wiederholte Destillationen wird sie durch Salpetersäure verändert, das wesentliche Produkt ist eine weisse flockige, in Wasser schwerlösliche, in Alkohol und Alkalien leichtlösliche Substanz, die mit der von LAURENT bei Behandlung des Schieferöls mit Salpetersäure erhaltenen Ampelinsäure übereinstimmen möchte.

Leitet man einige Zeit Chlor durch Naphtha bei geringer Erwärmung, so erhält man eine gelbliche, ölartige, schwer entzündliche Verbindung, die schwerer ist als Wasser. Mit Hülfe eines Dochts verbrannt, verbreitet sie einen Rettiggeruch, ähnlich wie Chlorretinnaphtha und Chlorbenzoyl. Diese Verbindung lässt sich nicht destilliren, weil sie durch Wärme zersetzt wird, von den meisten chemischen Agentien, Säuren und Alkalien u. s. w. wird sie indess nicht angegriffen. Jod löst sich in der Naphtha leichter in der Wärme als in der Kälte, beim Erkalten krystallirt der Ueberschuss aus und die Naphtha scheint nicht verändert zu sein. Nimmt man aber Chlornaphtha, oder vielmehr das Produkt der Reaction des Chlors auf Naphtha, und behandelt dieses mit Jodkalium, so erhält man ein Produkt, in welchem das Chlor durch Jod zersetzt ist, ohne Veränderung der physischen Eigenschaften der neuen Verbindung. Brom verhält sich wie Jod.

Naphthen (Naphthène). Dieser Körper unterscheidet sich von der Naphtha durch eine etwas grössere Dichtigkeit, er ist öliger, weniger flüchtig an der Luft, siedet, wie bereits angeführt, bei 115° C. und die Dichtigkeit seines Dampfs ist = 4. Nach der oben angeführten Analyse kann man dafür die Formel aufstellen:

C	16	=	1224,32	85,9
H	32	=	200,00	14,1
			1424,32	100.

Die berechnete Dichtigkeit des Dampfs ist dann $\frac{15,6828}{4} = 3,92$, was mit dem Versuch nahe übereinstimmt.

Die chemischen Eigenschaften des Naphthens sind fast dieselben, wie wie die der Naphtha.

Naphthol. Die Zusammensetzung dieses Körpers kann durch folgende Formel dargestellt werden:

C	24	=	1836,48	86,9
H	44	=	275,00	13,1
			2111,48	100.

Die berechnete Dampfdichtigkeit ist $\frac{22,464}{4} = 5,6$, was nahe mit dem Versuch (5,3) übereinstimmt. In seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das Naphthol wenig vom Naphthen, nur giebt es durch Behandeln mit Salpetersäure auch eine harzige Materie, die einen dem Anisöl ähnlichen Geruch besitzt. *(J. de Pharm.* 1840. *Sept. p.* 549—569.)

Versuche über das Entfärbungsvermögen verschiedener Kohlensorten, von Herberger.

Die Versuche wurden so angestellt, dass man die zu entfärbenden Flüssigkeiten durch einen mit der zu prüfenden Kohle (vom Korne des feinsten Schiesspulvers) gefüllten, mit einer Hülse (um durch Wasser beliebig erwärmt werden zu können) umgebenen Bleicylinder filtrirte. — Die Entfärbungsflüssigkeiten sind: 1) Neutrale schwefelsaure Indiglösung, $\frac{1}{1000}$ Indig enthaltend; hier bedeutet 1 300 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 2) Wässrige Lackmusinfusion; hier ist 1 = 150 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 3) Curcumaauszug mit Weingeist von 90 p. c.; 1 = 120 Gr. Flüss., durch 10 Gr. Kohle entfärbt. 4) Rother Burgunder; 1 = 115 Gr. Flüss., durch 10 Gr. Kohle entfärbt. 5) Wässriger Heidelbeerenauszug; 1 = 210 Gr. Flüss., durch 10 Gr. Kohle entfärbt. 6) Löwenzahnwurzeldecoct; 1 = 80 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 7) Fernambukdecoct; 1 = 120 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 8) Auflösung von 1 Th. Runkelrübenrohzucker in 20 Th. Wasser; 1 = 80 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. 9) Lösung von 1 Th. Colonialrohzucker in 20 Th. Wasser; 1 = 90 Gr. Flüss., entfärbt durch 10 Gr. Kohle. — Man brachte stets 10 Grm. Kohle in den Cylinder und goss die Flüss. bruchweise auf die vorher mit destill. Wasser imprägnirte Kohle, so lange sie noch farblos ablief; zuletzt wurde die zurückgehaltene Flüss. durch dest. Wasser verdrängt. Bei der Curcumatinctur wurde natürlich Weingeist statt des Wassers angewendet. Uebrigens kommt es nicht selten vor, dass eine für den einen Farbestoff abgestumpfte Kohle auf einen andern doch noch eine gewisse Einwirkung zeigt. Reine Kohle zeigte dies jedoch nie. — Die Tabelle und deren Inhalt erklären sich übrigens von selbst.

Art der Kohle.	Temp. +°	1 Max.	1 Min.	2 Max.	2 Min.	3 Max.	3 Min.	4 Max.	4 Min.	5 Max.	5 Min.	6 Max.	6 Min.	7 Max.	7 Min.	8 Max.	8 Min.	9 Max.	9 Min.
Knochenkohle (aus der	12-15	1		1		1		1		1		1		1		1		1	
hies. Rübenzuckerfabrik).	35-40	1,5	1,4	1,2	1,1	1		1,3	1,2	1		1		1		1,3	1,1	1,5	1,4
	60-65	1,8	1,6	1,5	1,3	1,5	1,4	1,6	1,5	1,8	1,7	1	0,8	1,5	1,3	1,6	1,4	1,8	1,6
„ selbst bereitet aus frischen	12-15	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1	1,1	1	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1,1
Knochen, lufthaltig.	60-65	1,9	1,7	1,7	1,5	1,7	1,6	1,7	1,6	2,1	1,8	1,1	0,9	1,7	1,5	1,7	1,6	1,8	1,6
„ selbst bereitet aus alten	12-15	1	0,9	1	0,8	1		1	0,9	1	0,9	1	0,8	1		1		1	
Knochen, lufthaltig	60-65	1.6	1,4	1,4	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,7	1,4	1	0,8	1,4	1,2	1,4	1,3	1,6	1,5
„ käuflich, bräunlich-schwarz,	12-15	1,2	1,1	1,1	1	1,2	1,1	1,2	1	1,1	1	1		1,2	1	1,2	1,1	1,3	1,2
aus einer Salmiakfabrik.	60-65	1,8	1,7	1,6	1,4	1,5	1,4	1,7	1,5	1,8	1,6	1	0,9	1,5	1,3	1,6	1,5	1,8	1,6
„ unter der Rothglühhitze dar-	12-15	0,6		0,5		0,6		0,55		0,5		0,7		0,6		0,6		0,65	
gestellt.	60-65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	
„ käuflich, mit Säure behan-	12-15	1,9	1,8	1,6	1,4	1,7	1,5	1,6	1,5	1,9	1,8	1,8	1,6	1,7	1,5	1,6	1,5	1,6	1,5
delt.	60-65	2,2	2,1	2	1,8	1,9	1.8	1,9		2,2		1,6		2,1		1,9	1,7	2	1,9
„ mit Säure behandelt, dann	12-15	42		33		25		30		34		22		29		19		21	
mit Pottasche geglüht.	60-65	48		40		29		36		40		30		36		25		26	
„ bei Rothglühfeuer unter Luft-	12-15	1,2	1,1	1,3	1,2	1		1,1	1	1		1,2	1	1,1	1	1,1	1	1,2	1,1
abschluss erhalten, u. sodann	60-65	2	1,8	1,8	1,7	2		1,8	1,6	1,7	1,4	1		1,8	1,7	1,9	1,7	2	1,8
möglichst luftfrei angewandt																			
Blut, mit Kreide gebrannt.	12-15	17	16	14		10		11,5		13,6		9		12		10		10,5	
	60-65	20	18	18		15		15,4		18,2		9		17		13,7		14,2	
„ mit Pottasche gebrannt.	12-15	46	44	35	34	24	22,6	30	28,3	37	35,2	28	27	34	31,7	24	19,9	25	24
	60-65	49	47	41	40	31	29	36	34	43	41	26	24	42	41,5	31	29,3	34	32,7
„ mit weisser Knochenasche	12-15	10	9	7	6,5	6		7		10		9		9,2		9	8,5	9	8
gebrannt.	60-65	13	12	10	9,2	8,5		9,3		12,5		9		12,2		11	9,7	11,2	10,1
Leim, mit Pottasche gebrannt.	12-15	34	32	28		14		12		24,7		26,5		20		13	12	16	14,5
	60-65	—		—		—		—		—		—		—		—		—	

Ungebrannter **Kienruss.**	12-15	42	4	3	2,8	4,2	1,4	3,3	2,9	3,4
	60-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kienruss, mit Pottasche ge-	12-15	13 12	11 10,2	8 7,5	10 9,3	11 10,6	10 9,4	11 10,4	9 8	10 9,2
brannt.	60-65	15 14,2	13 14	11 10	13 12,2	13 12,8	10	15	12 11,2	12 11
Weinsteinkohle, frisch ge-	12-15	0,5	0,3	0,2	0,25	0,4	0,25	0,36	0,4	0,5
brannt u. erkaltet, lufthaltig.	60-65	0,8	0,4	0,3	0,37	0,6	0,20	0,45	0,6	0,8
Holzkohle, unter Rothglüh-	12-15	0,2	0,2	0,15	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
hitze ber., lufthaltig.	60-65	0.3	0,3	0,2	0,33	0,3	0,1	0,25	0,3	0,3
„ bei Rothglühhitze ber., luft-	12-15	0,4	0,3	0,29	0,29	0,3	0,3	0,33	0,4	0,4
haltig.	60-65	0,6	0,5	0,39	0,38	0,5	0,3	0,51	0,6	0,7
„ „ luftfrei.	12-15	0,5	0,4	0,29	0,42	0,5	0,3	0,3	0,4	0,5
	60-65	0,7	0,62	0,33	0,41	0,7	0,2	0,51	0,65	0,7
„ mit weisser Knochenasche	12-15	0,6	0,5 0,43	0,31 0,29	0,4	0,36	0,4	0,45	0,5	0,5
gegl., lufthaltig.	60-65	0,8	0,7 0,61	0,38 0,33	0,5	0,42	0,36	0,52	0,7	0,75
Buchsbaumkohle, lufthaltig.	12-15	0,4	0,3	0,3	0,28	0,29	0,29	0,35	0,3	0,4
	60-65	0,6	0,48	0,4	0,29 0,26	0,37	0,30 0,26	0,42	0,5	0,57
Kohle, durch Zerstörung von	12-15	0,25	0,22	0,3	0,37 0,32	0,3	0,3	0,2	0,25	0,3
Holz mittels Schwefelsäure.	60-65	0,4	0,26	0,4	0,43	0,4 0,36	0,34	0,25	0,35	0,4
Weidenkohle, lufthaltig.	12-15	0,5	0,4 0,31	0,31	0,39	0,32 0,29	0,23	0,36 0,31	0,5	0,5
	60-65	0,77	0,6 0,51	0,38	0,45	0,38 0,33	0,25	0,4 0,36	0,75	0,75
W......'sche Kohle	12-15	1	1	0,9	1	1	1	1	0,9	1
Torfkohle, lufthaltig.	„	0,5	0,5	0,6	0.5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
Verkohltes **bitum. Holz.**	„	0,9	1	0,8	0,9	0,9	1	0,9	0,9	0,9
Belgische **Coaks.**	„	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
Coaks a. Backkohl. v. St. Ingbert	„	0,4	0,45	0,4	0,4	0,5	0,45	0,5	0,4	0,4
Englische **Backkohle.**	„	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Backkohle v. St. Ingbert, beid. frei von Schwefelkies etc.	„	0,3	0,3	0,3	0,25	0,3	0,3	0,25	0,25	0,3

(Jahrb. für prakt. Pharm. 1840. *S.* 77 — 88.*)*

Analyse der *rad. Hellebori nigri*, von E. Riegel.

Die ächte Christwurzel, wild oder cultivirt, hat einen rundlichen, schwarzen, gefurchten und höckrigen Stock von der Grösse einer Wallnuss, an dem strohhalmdicke, glatte, zähe, runde, fleischige, oft in einander geschlungene, einige Zoll lange, aussen schwarzbraune, innen weisse, scharf und ekelhaft schmeckende, unangenehm ranzig riechende, nach dem Trocknen zerbrechliche, an Geruch und Geschmack schwächere Fasern sitzen.

Das Decoct wird von essigs. Blei weiss, von Sublimat weisslich, von Alkohol, Jodtinctur, Leimlösung, Brechweinstein gar nicht gefällt, von Schwefelsäure wenig getrübt, von Eisenchlorid braun gefärbt, von Ammoniak schwach bräunlich, flockig gefällt, von Eisenvitriol unbedeutend graulich getrübt.

Durch Destillation mit Wasser erhält man nur Spuren eines ätherischen Oels. Aether zieht eine bräunlichgelbe, beissend schmeckende, widrig riechende, in der Wärme nicht austrocknende, Papier bleibend befleckende Substanz aus, welche in Aether mit saurer Reaction, in Alkohol wenig, in Wasser gar nicht, in äth. und fettem Oele gut löslich ist, in der Hitze zerstört wird, mit Alkalien seifenartige Verbindungen giebt, auch durch Kochen mit Wasser und Magnesia die saure Reaction verliert. Es konnte jedoch daraus eine flüchtige fette Säure nicht dargestellt werden.

Weingeist zieht bittern Extractivstoff und ein in Aether unlösliches Harz aus; Wasser dann noch einen gefärbten Extractivstoff, Gummi, Kali- und Kalksalze; verdünnte Salzsäure phosphorsauren Kalk und etwas Thonerde; verdünnte Kalilauge verhärtetes Eiweiss.

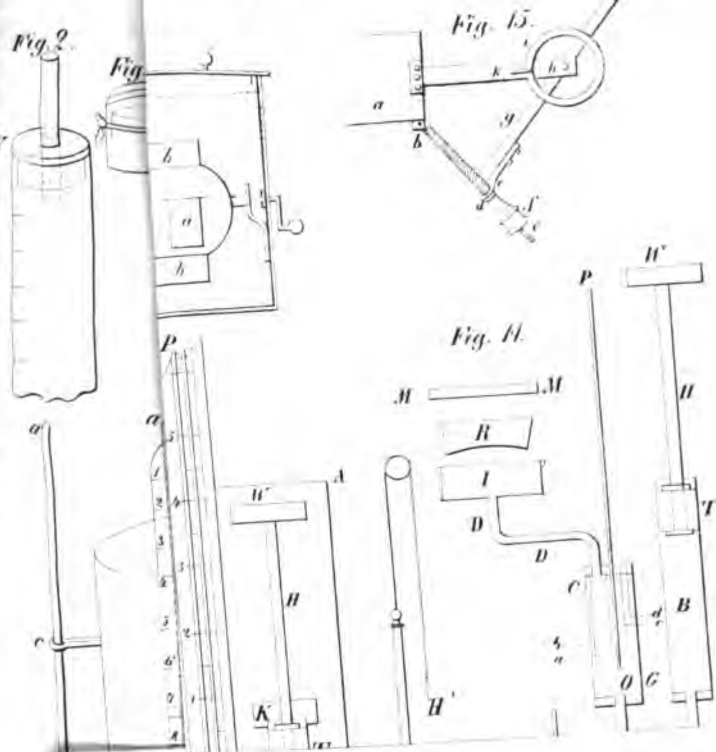
Die quantitativen Resultate sind folgende:

Aetherisches Oel	Spuren
Scharfes fettes Oel	35,0
Bittere Extractivstoffe	86,0
Gummi mit phosphors. Kalk	32,0
Brauner Farbstoff mit Kali- u. Kalksalzen	135,5
Phosphors. Kalk und Thonerde	9,5
Verhärtetes Eiweiss	13,5
Pflanzenfaser	552,0
Wasser und Verlust	115,5
	100,0.

(*Arch. der Pharm. XXIV.* S. 30 — 38.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

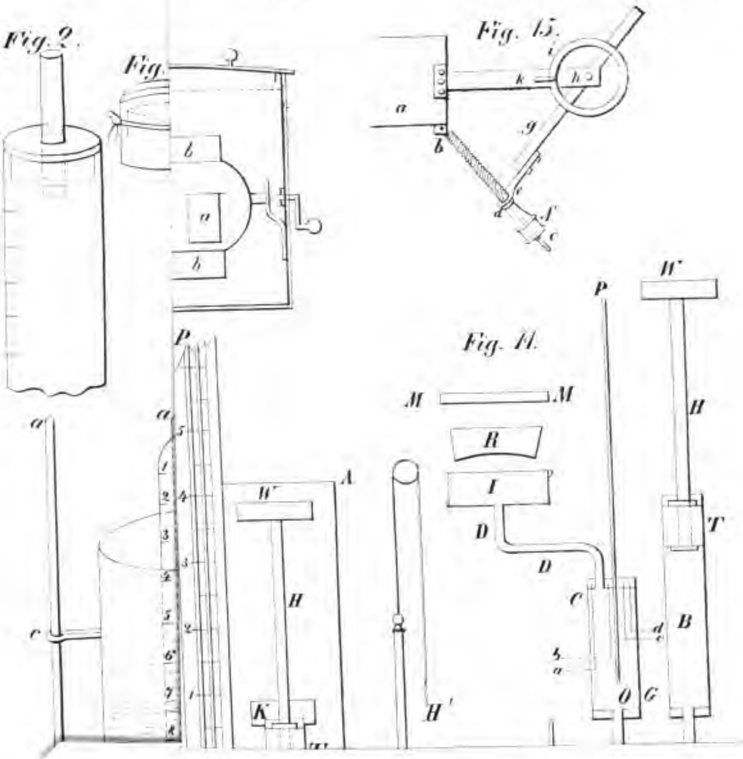
Pharmaceut. Centralblatt 1840. Taf. I.



A

n Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceut. Centralblatt 1840. Taf. I.



A

II. Autoren-Register.

III. Anzeigen.